

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE NANCY I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Philippe APTEL

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences Physiques

**PERVAPORATION A TRAVERS DES MEMBRANES
DE POLYTETRAFLUOROETHYLENE MODIFIEES
PAR GREFFAGE DE MONOMERES POLAIRES**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 3 MARS 1972. DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury

Président : Mr. J. NEEL

Examineurs : MM. A. CHAPIRO

X. DUVAL





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551928_0001

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques à NANCY.

Que Monsieur le Professeur J. NEEL, qui a bien voulu m'y accueillir, trouve ici l'hommage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur P. SIGWALT, Professeur à l'Université de PARIS VI, d'avoir accepté de parrainer cette thèse.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur A. CHAPIRO, Directeur du Laboratoire des Radiations du C.N.R.S. à Bellevue, pour l'aide constante qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

Que Monsieur le Professeur X. DUVAL, Professeur à l'Université de NANCY I, qui a bien voulu examiner ce mémoire, soit assuré de ma profonde gratitude.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Madame J. JOZEFONVICZ qui a suivi ce travail depuis son début. Ses nombreux encouragements amicaux et ses conseils scientifiques ont été pour moi très précieux.

Il n'est très agréable de remercier tous les chercheurs qui ont contribué à la réussite de ce travail. Parmi eux, je voudrais citer tout particulièrement Monsieur J. CUNY et Monsieur G. MOREL, pour leur constante collaboration.

Que tous mes camarades soient assurés également de mes remerciements pour l'ambiance amicale qui a toujours régné au sein du laboratoire.

Je ne saurais oublier le personnel technique de l'E.N.S.I.C. dont le concours me fut indispensable. Je citerai Monsieur LITAIZE, Chef d'atelier, Monsieur G. DELAVEAU, Souffleur de verre, ainsi que Madame F. HOFFMUNG et Mademoiselle G. WEBER, à qui je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

- INTRODUCTION.....	1
- PREMIERE PARTIE : GENERALITES.....	2
1 - MEMBRANES POLAIRES A TRAVERS DES MEMBRANES.....	2
1.1 - Membranes polaires des membranes-1974-1975.....	3
1.2 - Membranes polaires des membranes-1976-1977.....	4

PERVAPORATION A TRAVERS DES MEMBRANES DE POLYTETRA- FLUOROETHYLENE MODIFIEES PAR GREFFAGE DE MONOMERES

POLAIRES

- DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE.....	24
1 - Description des membranes.....	24
1.1 - Les films de PTFE.....	24
1.2 - Membranes polaires des membranes de PTFE.....	25
1.3 - Membranes polaires des membranes de PTFE.....	26
1.4 - Membranes polaires des membranes de PTFE.....	27
2 - La Pervaporation.....	28
2.1 - Principes.....	28
2.2 - Mode d'installation et de fonctionnement des membranes.....	29
2.3 - Description de la structure de la membrane.....	30
2.4 - Description des résultats.....	31
3 - Séparation de l'eau et de la solution.....	32
3.1 - Description des résultats.....	32
3.2 - Séparation de l'eau et de la solution.....	33

SOMMAIRE

- INTRODUCTION.....	1
- <u>PREMIERE PARTIE</u> : GENERALITES	4
1 - Transferts sélectifs à travers les membranes	4
1.1 - Nature physique des membranes-défini- tions des différents processus de trans- fert.....	5
1.2 - Nature chimique des membranes.....	8
2 - La pervaporation.....	10
2.1 - Intérêt et applications.....	10
2.2 - Paramètres influençant la pervaporation.	11
2.3 - Mécanisme de la pervaporation.....	18
- <u>DEUXIEME PARTIE</u> : PARTIE EXPERIMENTALE.....	24
1 - Obtention des membranes.....	24
1.1 - Les films de PTFE.....	24
1.2 - Membranes obtenues par greffage de films PTFE.....	26
1.3 - Membranes obtenues à partir de copolymè- res filmogènes à base de N-vinylpyrroli- done.....	29
1.4 - Membranes d'élastomères.....	31
2 - La Pervaporation.....	31
2.1 - Appareillage.....	31
2.2 - Mode opératoire et représentation des ré- sultats.....	33
2.3 - Détermination de la vitesse et de la sé- lectivité.....	35
2.4 - Précision des résultats.....	36
3 - Détermination du taux et de la sélectivité de gonflement des membranes.....	38
3.1 - Taux de gonflement.....	38
3.2 - Sélectivité de gonflement.....	39

	2.
3.2.1.-Détermination par réfractométrie différentielle.....	39
3.2.2.-Détermination par une méthode de désorption.....	40
3.3 - Mesure de l'épaisseur des membranes..	41
4 - Détermination du gradient de concentration dans les membranes soumises à la pervapora- tion.....	41
5 - Etudes spectroscopiques infra-rouge.....	43
6 - Pureté des réactifs utilisés.....	43
7 - Caractéristiques des membranes les plus couramment utilisées.....	44
<u>TROISIEME PARTIE : FRACTIONNEMENT DE MELANGES PAR PERVAPORATION.....</u>	45
1 - Exemples de fractionnements par pervapora- tion.....	46
1.1 - Mélanges chloroforme/hydrocarbures ou éther éthylique.....	46
1.2 - Mélanges eau/solvant aprotique.....	46
1.3 - Etude de la durée d'utilisation d'une membrane PTFE-PV ₄ P.....	52
1.4 - Mélanges eau/acide.....	53
1.5 - Pervaporation à travers des membranes d'élastomères.....	55
2 - Etude des possibilités de fractionnement de deux mélanges d'intérêt industriel.....	57
2.1 - Obtention d'alcool absolu.....	57
2.2 - Obtention d'acétate de méthyle à par- tir de son mélange avec le méthanol..	59
<u>QUATRIEME PARTIE: INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LES RESULTATS DE PERVAPORATION-MECANISME DE LA PER- VAPORATION.....</u>	66
1 - Influence de quelques paramètres sur les ré- sultats de pervaporation.....	67
1.1 - Température.....	67
1.2 - Pression.....	70
1.3 - Agitation.....	73

	3.
2 - Facteurs caractéristiques de la membrane.,	73
2.1 - Epaisseur et structure des films de PTFE.....	73
2.2 - Taux de greffage.....	79
3 - Mécanisme de la pervaporation.....	83
3.1 - Nature des forces agissantes.....	84
3.2 - Vérification du modèle de LONG- cas des composés purs.....	86
3.2.1-Equation du transfert.....	86
3.2.2-Effet de l'épaisseur de la membrane.....	87
3.2.3-Equation du gradient de concentration d'un composé pur dans la membrane.....	87
3.2.4-Détermination expérimentale du gradient de concentration d'un composé pur dans la membrane.....	89
3.3 - Modèle diffusionnel appliqué au cas des mélanges.....	89
3.3.1-Sélectivité de dissolution.....	90
3.3.2-Sélectivité de diffusion.....	90
<u>CINQUIEME PARTIE :ROLE DES FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES EN PERVAPORATION.....</u>	95
1 - Corrélations qualitatives.....	95
1.1 - Les paramètres physico-chimiques....	95
1.2 - Pervaporation des liquides purs.....	96
1.3 - Pervaporation des mélanges.....	102
2 - Influence de la composition du mélange à pervaporer.....	106
2.1 - Solubilité et diffusion idéales.....	106
2.2 - Diffusion idéale de chloroforme.....	108
2.3 - Cas des systèmes eau/solvant aprotique	113
2.4 - Remarques concernant un autre mode de représentation des résultats.....	115
CONCLUSION.....	116
BIBLIOGRAPHIE.....	119

I N T R O D U C T I O N

La recherche de nouvelles méthodes de fractionnement par transfert sélectif à travers des membranes synthétiques fait l'objet, depuis une vingtaine d'années, de nombreux travaux. Des procédés nouveaux comme la perméation gazeuse pour la séparation isotopique des fluorures d'uranium, l'hyperfiltration ou l'électrodialyse pour le dessalement de l'eau de mer ou l'hémodialyse pour le traitement des maladies rénales sont connus de tous et montrent bien l'importance des membranes pour la résolution de problèmes complexes et particuliers de purification.

Peu de tentatives, cependant, ont été faites dans le domaine de la séparation industrielle de mélanges liquides, bien que les procédés actuels de traitement des azéotropes, par exemple, soient loin de donner toujours satisfaction.

C'est en 1950⁽¹⁾ qu'a été entreprise la mise au point d'une nouvelle méthode de fractionnement mieux adaptée à ce type de problèmes. Connue sous le nom de perméation liquide ou de pervaporation, cette méthode consiste à placer le mélange liquide directement en contact avec la membrane dont la face opposée est maintenue sous pression réduite, de façon à éliminer sous forme de vapeur les composés ayant migré à travers la paroi.

L'application industrielle est cependant restée à l'état de projet, et ceci pour deux raisons principales: la faible

durée de vie des membranes commerciales, mises au point pour d'autres usages, et la lenteur de ces transferts qui ne permet pas d'atteindre les débits exigés par les utilisateurs éventuels.

Il faut attendre 1965 pour que les premiers efforts soient entrepris en vue d'imaginer des écrans sélectifs mieux adaptés. C'est ainsi que FRIES & NEEL ⁽²⁾ publient des résultats qui montrent tout l'intérêt qu'il y a à utiliser des membranes très polaires préparées à partir de composés du type polybase de Lewis. Ces polymères sont cependant trop sensibles tant à l'eau qu'aux solvants organiques usuels pour envisager leur utilisation pratique sous forme de membrane. Par copolymérisation avec des monomères capables de mieux résister à ces milieux, APTEL ⁽³⁾ & CURTAT ⁽⁴⁾ réussissent à diminuer très nettement la solubilité de ce type d'écran.

A la suite de ces premiers travaux, l'idée est apparue qu'une bonne tenue mécanique ne pouvait être acquise qu'en partant d'un support très résistant. Nous avons alors fixé notre choix sur le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Connaissant l'existence de membranes obtenues par greffage de vinyl-4-pyridine dans la masse de films de PTFE, notre premier soin a été d'éprouver ces écrans en pervaporation. Les premiers résultats nous ont encouragé à envisager le greffage d'un comonomère dont nous avons déjà pu apprécier les bonnes propriétés d'absorption préférentielle: la N-vinylpyrrolidone.

Les films de PTFE modifiés par greffage présentent une résistance mécanique et chimique exceptionnelle. Notre second objectif a été alors de vérifier que ce type d'écran, grâce à la présence du comonomère polaire, était susceptible, lorsqu'il était utilisé dans des montages de pervaporation, de fractionner des mélanges de natures chimiques très variées.

Nous avons ensuite été conduit à rechercher les conditions favorables permettant d'envisager l'utilisation industrielle du procédé.

Tous ces essais ont été effectués avec le souci constant de mieux comprendre le mécanisme de la pervaporation, et en particulier, la raison profonde pour laquelle le fractionnement est possible. L'examen préalable des quelques études fondamentales parues jusqu'à présent dans ce domaine, nous montre qu'effectivement, des hypothèses très discutables ont été émises. Nous avons alors tenté par des études complémentaires de répondre plus spécialement à deux questions:

- la sélectivité de migration est-elle due à un processus discontinu, analogue à "l'effet de peau" mis en évidence en hyperfiltration?

- la présence d'interactions spécifiques par liaison hydrogène entre les sites actifs répartis au sein de la membrane et un composé a-t-elle pour effet de diminuer sa vitesse de transfert?

Le plan de notre exposé correspond aux préoccupations qui viennent d'être successivement évoquées. Après un examen des données antérieures relatives à la diffusion à travers les membranes (partie 1), nous préciserons les conditions d'obtention des membranes ainsi que les techniques expérimentales mises au point pour nos travaux (partie 2). Les principaux fractionnements réalisés, ainsi que les problèmes posés par l'utilisation industrielle de la pervaporation seront ensuite présentés (partie 3). L'étude de différents paramètres nous conduira à proposer un modèle de fonctionnement des membranes en pervaporation (partie 4). Enfin, l'étude des facteurs physico-chimiques permettra une discussion générale de l'ensemble de nos résultats (partie 5).

PREMIERE PARTIE

=====

GENERALITES

Lorsqu'on sépare par une paroi partiellement perméable deux phases fluides en déséquilibre thermodynamique l'une par rapport à l'autre, le système évolue et on observe une discrimination des transferts interphases entre les différentes espèces présentes de chaque côté de la paroi.

Selon la nature de la membrane, selon la nature du déséquilibre initial et selon l'état respectif de chacune des phases, les phénomènes observés sont très différents.

Avant d'entreprendre l'étude d'un de ces phénomènes, nous tenterons de donner rapidement une vue d'ensemble de chacun des facteurs principaux qui interviennent dans le transfert à travers les membranes.

1- TRANSFERTS SELECTIFS A TRAVERS LES MEMBRANES

Sous le nom de membrane synthétique, on désigne un ensemble très diversifié qui comprend aussi bien les films denses peu perméables que des lames minces liquides. Entre ces deux extrêmes, les membranes se distinguent par leur nature physique (réseau polymère plus ou moins dense ou ordonné) et leur nature chimique (membrane ionique, polaire ou inerte).

1.1. - Nature physique des membranes - Définitions des différents processus de transfert.

A côté de la classe particulière des membranes poreuses, dans lesquelles le transfert obéit principalement aux lois de Poiseuille et de Knudsen, on distingue la catégorie des membranes continues, dites encore membranes denses ou membranes homogènes. Ce type d'écran, contrairement au précédent, est supposé, à l'échelle macroscopique, ne pas posséder d'hétérogénéité de structure ou de composition. Au niveau moléculaire, cependant, les espaces créés par les mouvements incessants des chaînes macromoléculaires peuvent être assimilés à des pores. Ceci explique que deux théories se soient développées, l'une faisant appel à un "modèle de pores" ⁽⁵⁾, l'autre au modèle du "volume libre" ⁽⁶⁾.

La première, qui est fondée sur l'application des lois classiques d'écoulement dans les milieux poreux, permet, pour chaque transfert à travers une membrane, de déterminer, outre un coefficient de filtration, un diamètre et une densité moyenne de pores équivalents.

Dans la seconde, les pores ne sont plus considérés comme fixes ni en taille ni en position. En effet, une molécule dissoute dans la membrane et occupant une certaine position d'équilibre, peut être considérée comme piégée dans un faisceau de segments parallèles de polymère; au cours du processus normal de vibration et rotation des chaînes macromoléculaires, le piège se dilate et se contracte. Les mouvements peuvent être coordonnés de telle façon qu'il se forme un espace cylindrique dans lequel la molécule peut se mouvoir; tout se passe comme si nous avions un état fondamental (molécule piégée) et un état activé (molécule libre de se mouvoir). Nous avons donc un processus de diffusion par sauts d'une position d'équilibre à une autre. Cette théorie permet d'assimiler le transfert à une séquence de trois phénomènes: dissolution (ou absorption), diffusion et désorption. La connaissance de la perméabilité ou du gonflement d'une membrane pour

un composé donné permet d'apprécier, outre un coefficient de diffusion ou de solubilité, le volume libre de la membrane, c'est à dire, selon les cas, le volume libre accessible au composé lors de son transfert ou lors de l'équilibre statique de gonflement.

Signalons une autre approche récente du processus de transfert à travers les membranes, celle de KATCHALSKY reposant sur une conception phénoménologique ⁽⁷⁾.

Les deux théories "modélistes" ont chacune leur champ d'application particulier. La théorie du modèle de pores a été largement utilisée dans le cas des membranes constituées de polymères à l'état cristallin, alors que la théorie du volume libre a été appliquée lorsque le polymère était amorphe. Le choix entre les deux analyses devient difficile lorsque le polymère présente des parties amorphes et cristallines, ou dans le cas d'un polymère cristallin plastifié par solubilisation d'une vapeur ou d'un liquide.

La distinction principale entre les coefficients de filtration et de diffusion introduits dans chacune des théories repose sur la différence dans le mode de mouvement des molécules à l'intérieur de la membrane. Par diffusion, les molécules se meuvent individuellement -flux moléculaire ou diffusionnel- alors que dans l'autre cas, elles se déplacent en grappes -flux massique-. Pour des membranes de polymères hydrophiles, YASUDA & coll. ⁽⁸⁾ ont montré récemment l'importance relative des deux types de flux. D'après ces auteurs, le transfert de l'eau se fait entièrement par diffusion dans les régions faiblement gonflées ($H < 0,2$, H étant la fraction volumique occupée par l'eau dans la membrane gonflée). Dans les régions plus fortement hydratées le flux est partiellement massique sous un gradient de pression, mais reste diffusionnel en l'absence d'un tel gradient.

Nous concevons donc toute l'importance à la fois de la nature physique des phases en contact avec la membrane, et également de la nature du déséquilibre thermodynamique existant de part et d'autre de la paroi. Dans le cas de transferts liquide-liquide, on distingue cinq processus principaux:

- l'électrodialyse: c'est le transfert d'ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique.
- la dialyse et l'osmose: si une membrane est intercalée entre une cellule contenant un composé en solution et une cellule contenant un solvant extracteur, le déséquilibre des concentrations en soluté de part et d'autre de la paroi induira un flux de soluté vers le solvant (dialyse) et un flux de solvant dans le sens opposé (osmose).
- l'ultrafiltration: si, dans l'expérience précédente, on exerce sur la solution une pression supérieure à sa pression osmotique, le flux de solvant ira de la solution vers le solvant, d'où le nom souvent utilisé d'osmose inverse; si, de plus, la membrane est choisie de telle façon qu'elle ne soit pratiquement perméable qu'au solvant (membrane semi-perméable), le soluté ne sera pas transféré, et le seul flux sera celui du solvant, d'où le nom d'ultrafiltration ou d'hyperfiltration.
- la thermoosmose: un flux de solvant peut également se produire sous l'effet d'une augmentation de température dans le compartiment contenant la solution.

Sous le vocable perméation, on classe tous les transferts de gaz ou de vapeurs à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de pression partielle. Lorsque la vapeur devient saturante, un film de liquide se dépose sur la face amont de la membrane (perméation liquide). Plus généralement, lorsqu'on met le liquide en contact direct avec la membrane, mais que les composés continuent à être évacués à l'état vapeur, le procédé sera désigné sous le nom de pervaporation.

1.2. - Nature chimique des membranes

Dans la mesure où le transfert a principalement lieu par diffusion, les interactions moléculaires, susceptibles de s'exercer entre les groupes fonctionnels portés par le polymère et les molécules migrantes, joueront un rôle prépondérant. On peut alors tenter d'analyser les phénomènes en tenant compte de ces interactions. Ceci conduit à classer les polymères en trois catégories:

- les polyélectrolytes
- les polymères chimiquement inertes
- les polymères polaires.

Les membranes polyélectrolytiques sont constituées par des composés macromoléculaires ionogènes qui se chargent dans certaines conditions de pH en formant des écrans polycationiques ou polyanioniques porteurs de sites ionisés positivement (ammonium) ou négativement (sulfonate, carboxylate, acrylate...). Ceux-ci ralentissent, par attraction électrostatique, le transfert d'ions mobiles de charge opposée et peuvent exercer des contraintes différenciées vis-à-vis de molécules neutres dont les moments dipolaires sont inégaux. Ces membranes sont essentiellement utilisées en électrodialyse.

Parmi les espèces non ionogènes, une place importante doit être réservée aux composés macromoléculaires inertes. Ils constituent parfois des supports qui sont remarquables par leur indifférence vis-à-vis du milieu dans lequel ils sont placés. Tel est le cas, par exemple, des polyoléfines ou des polymères fluorés ayant des motifs de répétition très symétriques comme le polytétrafluoroéthylène. Placées au contact du mélange de constituants qu'elles sont destinées à séparer, de telles membranes ne subissent que de très faibles modifications. Leur gonflement est très limité et ne s'accompagne d'aucune absorption préférentielle notable. On peut donc considérer qu'un écran de ce type est approximativement équivalent à un

élément filtrant à l'échelle moléculaire. Les facteurs les plus déterminants de la sélectivité sont donc liés à la taille et à la forme des particules à séparer.

Des phénomènes très différents peuvent intervenir dans le cas où la membrane est constituée par un polymère polaire qui est manifestement capable d'entrer en interaction forte avec l'un ou les deux constituants du mélange à fractionner. Un tel comportement se traduit par un fort gonflement pouvant s'accompagner d'une fixation préférentielle de l'un des réactifs. L'amplitude de ces effets est toutefois très variable, et l'on peut considérer comme cas extrêmes les espèces que nous désignerons respectivement sous les noms de polyampholytes et de polybases généralisés.

Les premières sont caractérisées par le fait que les macromolécules, qui les constituent, possèdent des fonctions capables de jouer indifféremment le rôle de donneur et d'accepteur de proton dans l'établissement d'une liaison hydrogène. C'est le cas, par exemple, du groupe hydroxyle ou de la fonction amide lorsque l'azote n'est pas totalement substitué. Si l'on envisage l'accumulation de tels sites sur une même structure macromoléculaire comme la cellulose ou l'alcool polyvinylique, on conçoit qu'un tel support, placé au contact d'un mélange comme l'eau (A) et l'alcool (B), soit le siège d'un équilibre dans lequel entrent en compétition six types d'interactions: il s'agit respectivement des interactions intramoléculaires entre fonctions vicinales ou plus éloignées, des interactions du type polymère-réactif A, polymère-réactif B, enfin des interactions du type A-A, B-B et A-B. Ces différentes forces mettant en jeu des énergies qui sont du même ordre de grandeur, il va de soi qu'elles se substituent facilement les unes aux autres, et que l'on ne peut donc pas considérer que le milieu de transfert ainsi constitué est défini par une distribution invariante des contraintes envisagées. Les deux composés peuvent donc se déplacer par une succession d'échanges avec les différents sites actifs du polymère, et l'analyse théorique la mieux adaptée pour décrire ce phénomène est l'image de la progression par sauts donnée par le modèle diffusionnel.



Par opposition aux polyampholytes généralisés, les polybases de Lewis sont des espèces polaires non ionogènes qui contiennent des hétéroatomes nucléophiles, mais qui sont dépourvues de sites capables de jouer le rôle de donneur de proton. Les groupes éther-oxyde, carbonyle, ester, amide N-disubstituée satisfont à cette condition. L'homogénéité de cette famille de polymères est liée à l'absence d'interactions entre les sites actifs qui se trouvent rassemblés sur la même structure macromoléculaire, et qui conservent donc l'intégralité de leur pouvoir accepteur vis-à-vis de tout réactif externe électrophile. On peut concevoir que des membranes constituées à partir de polybases de Lewis possèdent, lorsqu'elles sont utilisées dans des opérations de fractionnement, des propriétés très spécifiques de sélection entre un composé électrophile et un composé neutre ou nucléophile. Le problème se trouve posé de choisir entre les deux interventions possibles des liaisons spécifiques qui s'établissent dans une membrane de ce type: ou bien la forte affinité d'un composé électrophile pour les sites actifs du polymère favorise sa solubilité, et de ce fait, sa perméabilité; ou bien cette affinité étant trop forte, elle peut au contraire diminuer sa diffusion en prolongeant le temps pendant lequel la molécule est "piégée" par les groupements polaires du réseau polymère.

2- LA PERVAPORATION

2.1. - Intérêt et applications de la pervaporation

Parmi les procédés de transfert sélectif à travers les membranes, la pervaporation est celui qui est apparu le plus récemment. Les premières observations semblent être dues à Y. SCHWOB ⁽⁹⁾ qui remarqua qu'une solution aqueuse d'éthanol contenue dans un récipient fermé par une feuille de cellophane s'enrichissait lentement en alcool.

Vers 1950, l'American Oil Company entreprend une étude systématique en vue de l'application industrielle de ce nouveau procédé. Un premier brevet est déposé en 1955 ⁽¹⁾ et les premières publications apparaissent un an plus tard. Elles ne concernent d'abord que le transfert de liquides purs ^(10, 11); puis R.C. BINNING & coll. publient des résultats relatifs à la séparation du mélange ternaire éthanol-isopropanol-eau ⁽¹²⁾. Dans les années 60, un certain nombre de brevets sont déposés concernant la séparation d'azéotropes ou de mélanges d'hydrocarbures à points d'ébullition voisins (tabl. 1). Il ne semble pas, cependant, que la pervaporation ait encore trouvé un champ d'application industrielle ⁽¹³⁾. Ceci peut s'expliquer par le fait que les premières tentatives ont été réalisées dans des secteurs de la chimie où la production annuelle demandée est trop importante compte tenu des vitesses de transfert observées; d'autre part, la recherche de nouvelles membranes mieux adaptées au fractionnement par pervaporation n'a pas été entreprise systématiquement.

2.2. - Paramètres influençant les résultats de pervaporation

Parallèlement à ces recherches appliquées, d'autres auteurs se sont efforcés d'étudier le fractionnement de mélanges très divers afin de rassembler le plus grand nombre d'informations sur les paramètres qui ont une grande influence sur les résultats de la pervaporation. La presque totalité des publications parues est indiquée dans le tableau 2. Les paramètres étudiés peuvent être classés en deux catégories: la première regroupe ceux qui sont extérieurs au système constitué par le mélange à séparer et la membrane (température, pression, épaisseur de la paroi); la seconde concerne les facteurs internes à ce système (nature physico-chimique des composés et de la membrane). Nous donnons ci-dessous les principales conclusions de ces études.

Mélanges	Membrane utilisée	Références
Méthylcyclohexane/ Toluène n-Heptane/Toluène n-Heptane/iso-octane	Ethylcellulose ou Acetobutyrate de cellulose	Brevets: American Oil Company USP: 2,958,656 USP: 2,958,657
Benzène/Cyclohexane Toluène/Naphta	Cellulose modifiée	Brevets: American Oil Company USP : 2,981,730 " : 3,140,256 " : 2,970,106
Méthylcyclohexane/ iso-octane	Polyoléfines halogénées	Brevet: Standard Oil Company USP : 3,062,502
Ethanol/Eau		Brevet: American Oil Company USP: 2,953,502
Benzène/ MeOH Acétone/Sulfure de carbone Ethanol/Eau	Polyéthylène triacétate de cellulose acétate de cellulose	Brevet: American Oil Company USP: 2,953,502
Méthyléthylcétone/Eau		Brevet: Wacker-Chemie Ger.P.: 1,254,961
Pyridine/Eau		Brevet: Standard Oil Company USP: 2,981,680

Tableau 1 : Brevets.

Membrane épaisseur en μ	Mélange		A%	A	$\alpha_{A/B}$	Q l ou kg/h.m ²	Paramètres étudiés	Réf.
	A	B						
Cellulophane	Acétone	Acétate de Méthyle	52(mole)	40°C	4,2	non donnée	Interactions composés-membrane (liaisons hydrogène)	17
	Acétone	Chloroforme	73,6(")	"	1,8	"		
	Méthanol	Glycol	45,4(")	"	13,2	"		
	CCl ₄	Chloroforme	38,9(")	"	3,0	"		
e=40 μ	Eau	Caprolactam	80(pds)	40°C	59	2,02 kg	température et composition du liquide	15
"	Eau	Phénol	90(")	50°C	1,68	5,81 kg		
e=20 μ	Eau	Méthanol	85,8(mole)	60°C	1	6,6 kg	température et composition du liquide-interactions	18
"	Eau	Isopropal-nol	31,5(")	"	13,3	0,7 kg		
e=28 μ	Eau	Méthanol	50(pds)	30°C	3	1,2 l	température et composition du liquide-interactions-conditionnement des membranes	19
"	Eau	Ethanol	"	"	9			
"	Eau	n-Propanol	"	"	49			
Eau	Eau	Alcools					état physique et température de la charge-conditionnement des membranes	20
							composition du liquide - nature de la membrane	21
Eau	Eau	Isopropanol						

Tableau 2 : Principales études effectuées en pervaporation

A : température de pervaporation

$\alpha_{A/B}$: sélectivité = $\frac{\% A \text{ dans la vapeur}}{\% B \text{ dans la vapeur}}$ / $\frac{\% A \text{ dans le liquide}}{\% B \text{ dans le liquide}}$

Q : vitesse de pervaporation

.../...

Membrane	Mélange		A %	θ	$\alpha_{A/B}$	Q l ou kg/h.m ²	Paramètres étudiés	Réf.
	A	B						
Polyéthylène e=30 μ " "	Acétone CCl ₄ "	Chloroforme " Acétone	75,5(mole) 58,1(" 18,1(" "	40°C " "	1,25 1,38 1,57		rôle des liaisons hydrogène	17
	Benzène " CCl ₄	Méthanol Isopropanol Acétate d'éthyle	38,6(mole) 60,7(" 56,5(" "	42°C " 52°C	11,9 9,2 1	0,3 kg 0,5 " 1,7 "		19
	Benzène Benzène	Cyclohexane n-hexane	50(pds) 50(" "	25°C "	1,63 1,6	0,5 kg 0,7 "	température et composition du liquide-taille et interactions	22
Polyéthylène greffé sty- rène.	Méthyl- cyclohe- xanone	isobuty- lène					influence de l'irradiation par rayons X	23
	Para- Xylène	o.et m. Xylène					conditionnement des mem- branes	24
	Benzène	n-hexane	50(pds)	35°C	1,2	1 kg	taux de greffage; composition et température du liquide	16

Tableau 2 : (suite)

Membrane	Mélange		A %	θ	$\alpha_{A/B}$	Q l ou kg/ h.m ²	Paramètres étudiés	réf.
	A	B						
Polypropylène e=25 μ	Acétone	Eau	45 (pds)	110°C	2,5	0,45 kg	épaisseur de la membrane; composition et pression de la charge-pression dans le compartiment aval	25
	Benzène	Cyclohexane	55 (pds)	74°C	2,37	1,61 kg	Structure de la membrane; agitation de la charge, pression dans le compartiment aval	26
Polyacrylo-morpholide	Chloroforme	Hydrocarbures-éther éthylique-acétone					Rôle des liaisons hydrogène	2
Membranes diverses	Divers						Nature chimique des composés et des membranes	27
Diverses membranes: cellulose et dérivés (21,1), alcool polyvinyle (19), chlorure de polyvinyle (27), saran (17) ont été également utilisées.								
Des mises au point ont été publiées ces dernières années, elles sont à consulter pour avoir des compléments d'information en ce qui concerne les possibilités d'application de la pervaporation (13,28,29,30)								

Tableau 2 : (fin)

- Température: Une élévation de température augmente toujours la vitesse de pervaporation selon la loi d'Arrhénius. En général, la sélectivité diminue légèrement mais elle peut demeurer constante ⁽¹⁴⁾ ou diminuer fortement ⁽¹⁵⁾.
- Pression: L'application d'une surpression sur le liquide n'a pas d'effet ni sur la vitesse ni sur la sélectivité de la séparation. Par contre, les conditions de pression en aval de la membrane sont l'objet de controverses ^(17, 18, 28, 32).
- Épaisseur: La difficulté de trouver des membranes commerciales d'épaisseur variable et possédant les mêmes caractéristiques physico-chimiques fait que les résultats en ce domaine sont peu nombreux. Néanmoins les résultats de BINNING ⁽³²⁾ indiquent une variation de la vitesse proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur sans changement apparent de la sélectivité dans les limites étudiées (20 à 50 microns).
- Paramètres physico-chimiques: L'étude la plus complète est due à SWEENEY & ROSE ⁽²⁷⁾; mais malgré le grand nombre de résultats présentés, la seule corrélation mise en évidence consiste à dire que la substance la plus soluble dans la membrane est transférée préférentiellement. Ce fait est d'ailleurs mis en cause par ces mêmes auteurs lorsque des interactions fortes s'établissent par liaison hydrogène entre la membrane et les molécules à pervaporer ⁽¹⁷⁾. L'examen des résultats rassemblés sur le tableau 2 semble néanmoins montrer qu'une bonne séparation n'est observée que lorsque l'un des composés a des affinités avec la membrane et que l'autre en est dépourvu. Ceci explique d'ailleurs qu'un même mélange puisse être enrichi en l'un ou l'autre de ses constituants selon la nature chimique de l'écran utilisé ^(2, 17).

Notons cependant que des tentatives de corrélations quantitatives ont été faites, mais elles se limitent au cas de mélanges d'hydrocarbures ou de composés peu polaires pervaporés à travers des membranes inertes⁽³⁰⁾. Une tendance actuelle est d'essayer de relier les résultats de pervaporation des liquides purs à ceux obtenus avec le mélange, dans le but de prévoir les propriétés de transfert d'un mélange binaire à travers une membrane à partir des caractéristiques des composés purs^(22, 34). Les quelques séparations qui ont été effectuées permettent de se rendre compte de la complexité du problème; si la vitesse augmente en fonction de la concentration, dans le liquide, du composé préférentiellement transféré, un maximum peut être observé lorsque les deux constituants ont, à l'état pur, des vitesses de transfert du même ordre de grandeur (système n-hexane / 2,2-diméthylbutane / polyéthylène)⁽²²⁾. En outre, la composition du pervaporat peut demeurer constante dans un grand domaine de composition du mélange liquide, le terme "azéotrope de pervaporation" a même été introduit⁽¹⁸⁾ (système eau / iso ou n-propanol / cellophane)^(18, 19). Dans ce cas, la sélectivité présente un maximum, mais elle peut également présenter un minimum (système eau / n-propanol / alcool polyvinylique)⁽¹⁹⁾, ou même l'un ou l'autre des composés peut migrer préférentiellement selon sa concentration dans le liquide (système eau / acétone / polypropylène)⁽²⁵⁾.

L'ensemble des travaux effectués en pervaporation a conduit certains auteurs à approfondir le mécanisme propre de la pervaporation. Nous nous proposons de résumer rapidement leurs conclusions dans un dernier paragraphe.

2.3. - Mécanisme de la pervaporation

2.3.1. - Introduction

Le point de départ du traitement mathématique du transfert de composés à travers une membrane repose sur l'équation de Nernst et de Planck ⁽⁷⁾. Celle-ci suppose que la vitesse de transfert $\vec{v}$, à l'état stationnaire, dans un milieu visqueux, est directement proportionnelle à la force $\vec{X}$ qui provoque le déplacement des molécules; le facteur de proportionnalité étant la constante de mobilité ω :

$$\vec{v} = \omega \vec{X} \quad (1)$$

Pour les flux diffusionnels:

$$\vec{X}_i = - \text{grad } \mu_i \quad (2)$$

où X_i est la force agissant sur le $i^{\text{ème}}$ composé de potentiel chimique μ_i .

Le flux du $i^{\text{ème}}$ composé q_i est le produit de sa vitesse par sa concentration:

$$\vec{q}_i = c_i \vec{v}_i = c_i \omega \vec{X}_i \quad (3)$$

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, pour un non-électrolyte formant avec les autres composés présents une solution idéale, le potentiel chimique peut s'écrire:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \text{Log } c_i \quad (4)$$

on retrouve alors l'expression classique de la loi de Fick:

$$X_i = - \frac{d\mu_i}{dx} = - \frac{RT}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (5)$$

$$q_i = - D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (6)$$

avec $D_i = R T \omega_i \quad (7)$

D_i est le coefficient de diffusion supposé indépendant de la concentration.

Dans le cas des gaz ou vapeurs, si la loi de Henry est applicable, en appelant $p_{i,1}$ et $p_{i,2}$ les pressions partielles d'un composé de part et d'autre d'une membrane d'épaisseur l , l'équation (6) permet d'écrire :

$$q_i = - \frac{D_i C_s}{l} \frac{p_{i,1} - p_{i,2}}{1} \quad (8)$$

où C_s est le coefficient de solubilité du constituant dans la membrane

$$C_s = c_{i,1} / p_{i,1} = c_{i,2} / p_{i,2} \quad (9)$$

$c_{i,1}$ et $c_{i,2}$ sont les concentrations du composé dans la membrane aux deux interfaces.

L'intérêt principal de ce calcul est de mettre en évidence un coefficient de perméation, produit des coefficients de diffusion et de solubilité :

$$P = D C_s \quad (10)$$

Il reflète l'importance en perméation des trois phases successives : absorption, diffusion et désorption.

Les hypothèses faites ne sont vérifiées qu'exceptionnellement dans le cas des gaz ; pour les vapeurs, l'équation (4) et l'hypothèse d'un coefficient de diffusion constant ne sont pratiquement jamais vérifiées. De plus, dans le cas des transferts liquide-vapeur, la présence d'interactions dans le système ternaire composé A / composé B / polymère rend impossible l'évaluation de q_i par la relation (6).

2.3.2. - Modèle de BINNING & coll. ⁽³²⁾

Devant la difficulté d'une description mathématique de la pervaporation, BINNING & coll. proposent une image physique du processus obtenue à partir de l'étude des paramètres externes au système mélange-membrane.

Selon ces auteurs, il faut distinguer dans la membrane deux zones : la première appelée "phase solution" comprend

la majeure partie de l'épaisseur, la seconde, "phase vapeur", est celle dans laquelle se produit l'évaporation des composés. Il s'établit un mouvement de liquide très rapide dans la "phase solution" et entre celle-ci et le liquide. Une certaine sélectivité peut se produire à travers l'interface liquide-membrane, mais les auteurs pensent que la sélectivité se fait essentiellement à l'interface "phase solution" - "phase vapeur". La diffusion dans la seconde zone contrôle la vitesse du processus.

On peut considérer la région appelée "phase solution" comme étant le polymère à l'état gonflé où le liquide qui s'y trouve a une concentration élevée. La "phase vapeur" est, au contraire, une région où les molécules migrantes sont beaucoup moins nombreuses, la structure du polymère se rapprochant de très près de celle d'une membrane sèche. Deux phases si distinctes peuvent coexister au sein de la membrane, car les faces opposées sont soumises à des conditions elles-mêmes différentes.

Ce modèle rend compte du fait que la sélectivité demeure indépendante de l'épaisseur, puisqu'elle se produit à l'interface entre les deux zones. Il explique également que la vitesse soit considérablement plus grande que celle observée en perméation gazeuse, puisque le processus réglant la vitesse est lié à la diffusion dans la zone sèche qui n'occupe qu'une très faible partie de la membrane. Cette zone étant d'ailleurs d'autant plus étroite que la membrane est plus fine, la vitesse suit la première loi de Fick: elle est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la paroi.

2.3.3. - Modèle de LONG (31)

Dans le cas où l'on étudie la pervaporation de liquides purs, il est possible d'interpréter les résultats en ayant recours à une relation de Fick dans laquelle le coefficient de diffusion est considéré comme une fonction exponentielle de la concentration:

$$D = D_0 e^{kC} \quad (11)$$

L'intégration de la relation (6) donne alors:

$$Q = \frac{D_0}{k l} (e^{k C_1} - e^{k C_2}) \quad (12)$$

C_1 et C_2 étant les concentrations du composé dans la membrane à l'interface avec le liquide et à l'interface avec la vapeur.

Des études de solubilité, de diffusion et de pervaporation de n-heptane, de méthylcyclohexane et de toluène dans une membrane de polypropylène permettent à LONG de calculer tous les coefficients de l'équation (12) et d'établir ainsi le profil théorique de la concentration d'un composé pur dans la membrane. Une des hypothèses proposées par BINNING se trouve justifiée, à savoir que la concentration du liquide dans la membrane ne décroît fortement qu'au voisinage de la face aval.

LONG n'aborde pas le cas des mélanges, le problème de la sélectivité reste donc entier.

2.3.4. - Mécanisme selon HUANG & coll. (19, 22, 34)

HUANG & coll. (19, 22) généralisent le modèle diffusionnel proposé par LONG au cas d'un mélange binaire.

En désignant par q_A et q_B les vitesses de pervaporation des composés A et B, le flux total en pervaporation est donné par:

$$Q = q_A + q_B \quad (13)$$

Les auteurs définissent alors ces vitesses dans les conditions d'une pervaporation idéale par:

$$q^0_A = x_A Q_A \quad (14)$$

$$q^0_B = x_B Q_B$$

Q_A et Q_B sont les vitesses de pervaporation des composés purs, et x_A et x_B les fractions en poids des composés A et B dans la charge liquide.

De même, ils désignent par Q° la vitesse globale de pervaporation "idéale:"

$$Q^\circ = q_A^\circ + q_B^\circ = x_A Q_A + x_B Q_B \quad (15)$$

La différence à 1 des rapports:

$$\theta = \frac{Q}{Q^\circ} \quad \theta_A = \frac{q_A}{x_A Q_A} \quad \text{et} \quad \theta_B = \frac{q_B}{x_B Q_B} \quad (16)$$

mesure l'écart à l'idéalité.

Les travaux de KREWINGHAUS ⁽³⁵⁾ montrent, par ailleurs, que la relation empirique la plus satisfaisante, liant les concentrations c_A et C_A de l'espèce A dans la membrane lorsque celle-ci est mise en équilibre avec respectivement un mélange A-B et A pur, est de la forme:

$$c_A = x_A C_A \quad (17)$$

Dans cette relation x_A est la fraction molaire de A dans le liquide.

HUANG & FELS ⁽³⁴⁾ considèrent alors que dans les relations (14), (15) et (16) x_A et x_B doivent désigner les fractions molaires. Avec cette nouvelle convention, les résultats obtenus avec le système benzène / n-hexane / polyéthylène sont discutés. L'écart à l'idéalité est expliqué à partir de déterminations de solubilité et de désorption. Celles-ci permettent, en effet, de calculer des vitesses théoriques en supposant que le processus diffusionnel en pervaporation est identique à celui décrit par FUJITA ⁽³⁶⁾ dans sa théorie du volume libre.

Ce traitement des résultats présente le grand avantage de tenir compte des effets plastifiants de l'un des constituants sur la diffusion de l'autre, et dans le cas simple étudié, il donne satisfaction. Cependant, il faut remarquer que certaines

hypothèses sont difficiles à admettre dans des cas plus complexes: la première consiste à supposer que le rapport des concentrations en A et B à travers toute l'épaisseur de la membrane est constant. Dans le système choisi, ceci peut ne pas être important, car les sélectivités observées sont faibles (inférieures à 2), mais pour des séparations plus efficaces, cette hypothèse ne doit plus être faite. La seconde consiste à admettre la validité de la relation(15) (x_A étant exprimé en fraction molaire). Enfin il n'est pas tenu compte, dans ces interprétations, des interactions susceptibles de s'exercer entre les espèces A et B.

DEUXIEME PARTIE
=====

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - OBTENTION DES MEMBRANES

1.1. - Les films de polytétrafluoroéthylène

1.1.1. - Le polytétrafluoroéthylène (PTFE)

Industriellement le tétrafluoroéthylène est polymérisé à l'aide d'un amorceur de type peroxyde. La réaction s'effectue sous pression et en présence d'une quantité importante d'eau; elle permet d'obtenir du PTFE soit sous forme granulée (grains de 0,5 à 3 000 microns de diamètre), soit sous forme d'émulsions stabilisées de grains plus petits (0,1 à 0,25 microns). Les méthodes actuelles permettent de sélectionner les grains selon leur taille ou leur forme.

Le matériau ainsi obtenu cristallise sous forme hexagonale. Le taux de cristallinité reste voisin de 60% jusqu'à 250° C; il décroît ensuite rapidement jusqu'au point de "fusion" (330° C) ⁽⁴⁰⁾. Les films de PTFE ont la propriété remarquable de conserver de très bonnes caractéristiques mécaniques entre - 100° C et 250° C. ⁽³⁷⁾.

L'inertie chimique du PTFE est également exceptionnelle. Seul le fluor peut l'attaquer dans certaines conditions. Le pouvoir d'absorption de ce polymère est pratiquement nul vis-à-vis des liquides, et sa perméabilité aux vapeurs et aux gaz est très faible. (37)

1.1.2. - Obtention de films PTFE par déroulage de pièces moulées.

Les grains de PTFE, obtenus après synthèse, permettent la fabrication de pièces moulées par préformage sous pression de 140 à 700 kg/cm², puis frittage à 350°C environ. Lors du préformage, un agent liquide est introduit pour favoriser la transmission des pressions.

Par déroulage de blocs moulés, on obtient des films de PTFE d'épaisseurs variables, supérieures à 50 microns.

1.1.3. - Obtention de films PTFE par enduction multicouche.

Des films plus fins peuvent être obtenus par dépôt sur un support métallique, d'une suspension aqueuse stabilisée par un agent mouillant. Cette opération est suivie d'un frittage à 400°C, et chaque couche ainsi obtenue a une épaisseur de 0,5 à 2 microns. Si, à l'émulsion, on ajoute un polymère de même granulométrie se dégradant thermiquement lors du frittage, il est possible de fabriquer des films poreux. Par dépôts successifs de couches denses puis poreuses, on obtient des films asymétriques (ou à structure différenciée).

1.1.4. - Origines et structures des films PTFE utilisés

La majorité des films PTFE utilisés pour ce travail nous a été aimablement fournie par la Société UGINE-KUHLMANN.

- films de 50 μ et 100 μ : films déroulés. Le diamètre moyen des grains utilisés pour la fabrication du cylindre moulé est de 35 μ environ.
- films de 17 μ : films par enduction multicouche fournis par la Société DIELECTRIX (grains de diamètre moyen 0,20 μ).
- films à structure différenciée: films obtenus à partir de l'émulsion commerciale SOREFLON 60 (grains allongés 0,20 x 0,30 μ)
La couche poreuse est réalisée en incorporant 60% de polyméthacrylate de méthyle à l'émulsion de PTFE.
- films divers: d'autres films ont été utilisés; leur origine et leurs caractéristiques seront indiquées dans la suite de l'exposé.

1.2. - Membranes de PTFE modifiées par greffage radio-chimique.

Les films PTFE soumis à des irradiations de haute énergie voient leur résistance à la traction abaissée; ainsi, pour une intensité de 70 mégarads, cet abaissement atteint 50% ⁽³⁷⁾. Ce phénomène est attribué principalement à la rupture des liaisons C-C de la chaîne macromoléculaire. La formation de radicaux libres peut être mise à profit pour amorcer la copolymérisation avec un monomère présent dans le film.

Du fait que le polymère initial ne gonfle pas, le greffage se fera d'abord en surface et la réaction ne pourra atteindre le coeur du film que dans la mesure où le monomère pourra pénétrer progressivement à l'intérieur du nouveau réseau ⁽³⁸⁾. Cet impératif oblige le plus souvent à ajouter un solvant au système monomère-film.

En utilisant le rayonnement d'une source au cobalt 60, CHAPIRO et coll. ⁽³⁹⁾ ont pu ainsi greffer différents monomères dans la masse de films PTFE. L'étude cristallographique d'échantillons de PTFE greffés de styrène a montré que le greffage se faisait initialement dans les parties amorphes ⁽⁴⁰⁾.

Les zones cristallines sont ensuite progressivement réduites par la réaction qui attaque les cristallites de l'extérieur et pénètre progressivement vers l'intérieur. La dégradation thermique du copolymère greffé qui se produit vers 300°C donne naissance à deux phases, l'une de PTFE, l'autre soluble dans le toluène. Dans un autre cas ⁽⁴¹⁾, il a été possible de mettre en évidence à 200°C une certaine destruction des chaînes de PTFE avec formation de composés fluorés.

Le film greffé semble donc présenter, à l'échelle moléculaire, une structure hétérogène constituée de zones amorphes contenant principalement du polymère greffé et qui entourent des cristallites de PTFE pur.

1.2.1. - Membranes PTFE-PV₄P.

Les films de PTFE sont soumis, à température ordinaire, au rayonnement γ du cobalt 60 dans des ampoules scellées sous vide et remplies d'une solution de méthanol contenant 80% en volume de vinyl-4-pyridine (V₄P)*. Après irradiation, les membranes sont lavées soigneusement avec du méthanol afin d'éliminer l'homopolymère. Elles sont ensuite séchées sous vide et pesées.

Le taux de greffage est défini par le rapport:

$$G = \frac{P - P_0}{P_0} \times 100$$

où P est le poids du film greffé, et P₀ son poids initial.

Avant utilisation en pervaporation, les membranes sont traitées à l'aide d'une solution décinormale de soude pendant 12 heures afin de neutraliser tous les sites pyridinium qui auraient pu éventuellement se former.

* La préparation des ampoules a été réalisée au laboratoire, mais les opérations de greffage ont été effectuées au Centre de Chimie des Radiations du C.N.R.S. à Bellevue par Mr. GORDON que nous tenons à remercier.

1.2.2. - Membranes PTFE - PVP.

La N-vinylpyrrolidone (VP) est également greffée dans la masse des films de PTFE par voie radiochimique directe.

Le greffage est ici réalisé en présence soit d'un solvant de la poly(N-vinylpyrrolidone) - la pyridine - soit d'un non solvant - le benzène-.

En faisant varier la concentration et la nature de la solution de VP, l'intensité, la température et le temps d'irradiation, G. MOREL ⁽⁴²⁾ a pu obtenir toute une gamme de membranes qui différaient par le taux de greffage ou leur aptitude au gonflement.

Les caractéristiques des membranes PTFE - PV₄P et PTFE-PVP les plus couramment utilisées dans ce travail sont résumées à la fin de ce chapitre (§ 7).

1.2.3. - Membranes PTFE - PSS*.

Ces membranes "cationiques" sont obtenues en deux étapes: on greffe d'abord par voie chimique le styrène sur le film de PTFE; l'opération s'effectue en solution benzénique en présence d'un anorceur du type peroxyde. L'action ultérieure de l'acide chlorosulfonique (8h à 25°C) provoque la formation de groupes sulfoniques.

Les films de PTFE sont asymétriques (2 μ dense + 13 μ poreux), le taux de greffage en styrène est faible: 4,6%.

1.2.4. - Membranes PTFE - PSN⁺ *

L'action de l'acide chlorosulfonique sur les films PTFE greffés de polystyrène est remplacée ici par celle du chlorodiméthyléther en présence de chlorure stannique.

* Membranes fournies par la Société UGINE-KUHLMANN

Les groupements chlorure de méthylène ainsi obtenus sont ensuite quaternisés par la triméthylamine.

Nous avons regroupé sur le tableau 3 les formules chimiques des différents groupes fonctionnels présents dans les membranes.

1.3. - Membranes obtenues à partir de copolymères fillogènes à base de N-vinylpyrrolidone.

1.3.1. - Membranes PVP - PDAA (4).

Les copolymères poly(N-vinylpyrrolidone)-poly(diacétone-acrylamide) sont préparés, par voie radicalaire en solution benzénique à la température de 80°C en présence d'azobisisobutyronitrile.

La réticulation sur les sites amide du diacétone-acrylamide est effectuée par action d'un diisocyanate en solution benzénique concentrée, lors de la préparation par évaporation des membranes.

Les membranes utilisées présentaient toutes les mêmes caractéristiques:

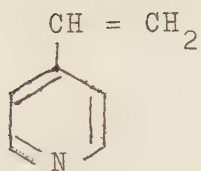
% VP = 47 taux de réticulation : 100%

1.3.2. - Membranes PVP - PMM (3).

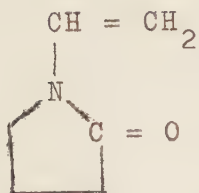
Les copolymères poly(N-vinylpyrrolidone)-poly(méthacrylate de méthyle) sont obtenus par réaction en masse en présence d'azobisisobutyronitrile.

A la fin de la copolymérisation, on isole une fraction insoluble dans l'eau. Les membranes sont obtenues par évaporation d'une solution chloroformique concentrée.

Les membranes utilisées présentaient un taux de VP de 52%.



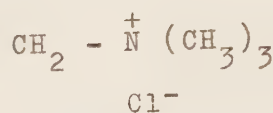
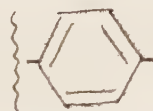
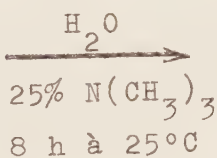
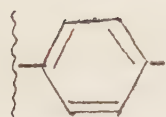
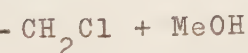
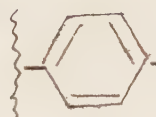
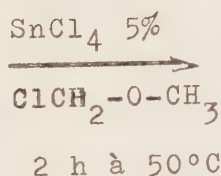
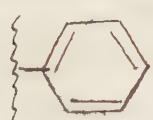
Vinyl-4 pyridine (V_4P)



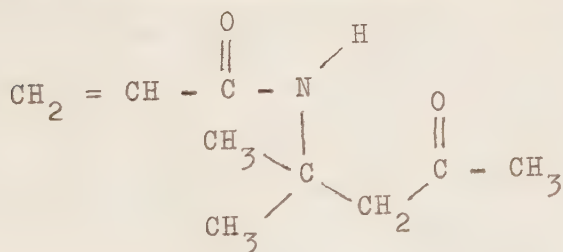
N-Vinylpyrrolidone (VP)



groupe sulfonique des membranes
PTFE-PSS.



principe d'obtention des membranes PTFE-PSN⁺



diacétone acrylamide (D.A.A.)

Tableau 3 : groupes fonctionnels des
membranes utilisées.

1.4. - Membranes d'élastonères

Différentes membranes nous ont été aimablement fournies par l'Institut Français du Caoutchouc. Elles ont été obtenues par moulage et vulcanisation sous presse; leurs caractéristiques sont présentées sur le tableau 4.

2. LA PERVAPORATION

2.1. - Appareillage.

Une coupe de la cellule et un schéma de l'appareil, réalisés pour les études de pervaporation, sont reproduits respectivement sur les figures 1 et 2.

La cellule est en acier inoxydable. La membrane M est supportée par un disque fritté F également en acier inoxydable; elle sépare la cellule en deux compartiments. Un joint J en viton ou en téflon assure l'étanchéité lorsque les deux parties de la cellule sont réunies au moyen des 6 goujons G et écrous E.

Dans le compartiment supérieur (compartiment amont) est introduite la charge liquide d'un volume maximum de 100 ml; la surface de la membrane en contact avec le liquide est de 20 cm². Une double enceinte T permet la circulation d'eau maintenue à une température constante. Un thermomètre est placé en W et un condenseur est fixé sur le rodage métallique R.

Une pompe à circulation 2 (fig.2), dont le corps est en téflon, est reliée aux deux sorties A de la cellule au moyen de tubes souples en téflon. Cette pompe assure l'agitation de la charge et évite ainsi toute inégalité de concentration et de température dans la couche liquide en contact avec la membrane.

Membranes	Vulcanisation														
	A (°C)	durée (mn)	taux de peroxyde de dicumyle (%)												
Polychloroprène (Néoprène W)	150	10	1,3												
<u>Terpolymère EPDM</u> -éthylène : 55% ⁽¹⁾ -propylène : 40,3 % - hexadiène 1-4 : 4,7 %	165	10	2,5												
<u>Copolymère BT</u> <table border="1"> <tr> <td></td><td>BT205</td><td>BT305</td><td>BT405</td></tr> <tr> <td>-Butadiène :</td><td>20%</td><td>30%</td><td>40%</td></tr> <tr> <td>-nitrile acrylique :</td><td>80%</td><td>70%</td><td>60%</td></tr> </table>		BT205	BT305	BT405	-Butadiène :	20%	30%	40%	-nitrile acrylique :	80%	70%	60%	165	10	1,3
	BT205	BT305	BT405												
-Butadiène :	20%	30%	40%												
-nitrile acrylique :	80%	70%	60%												
<u>Copolymère SBR</u> <table border="1"> <tr> <td></td><td>SBR 1500</td><td>SBR 250</td><td>SBR 260</td></tr> <tr> <td>-Butadiène :</td><td>76,5%</td><td>47%</td><td>37%</td></tr> <tr> <td>- styrène :</td><td>23,5%</td><td>53%</td><td>63%</td></tr> </table>		SBR 1500	SBR 250	SBR 260	-Butadiène :	76,5%	47%	37%	- styrène :	23,5%	53%	63%	165	10	1,3
	SBR 1500	SBR 250	SBR 260												
-Butadiène :	76,5%	47%	37%												
- styrène :	23,5%	53%	63%												
<u>Copolymère V₄P</u> - Vinyl-4 pyridine: 15-18% - styrène : 12 % - butadiène : 70-73%	165	10	2												

Tableau 4 : Membranes d'élastomères.

(1) Les concentrations sont exprimées en poids.

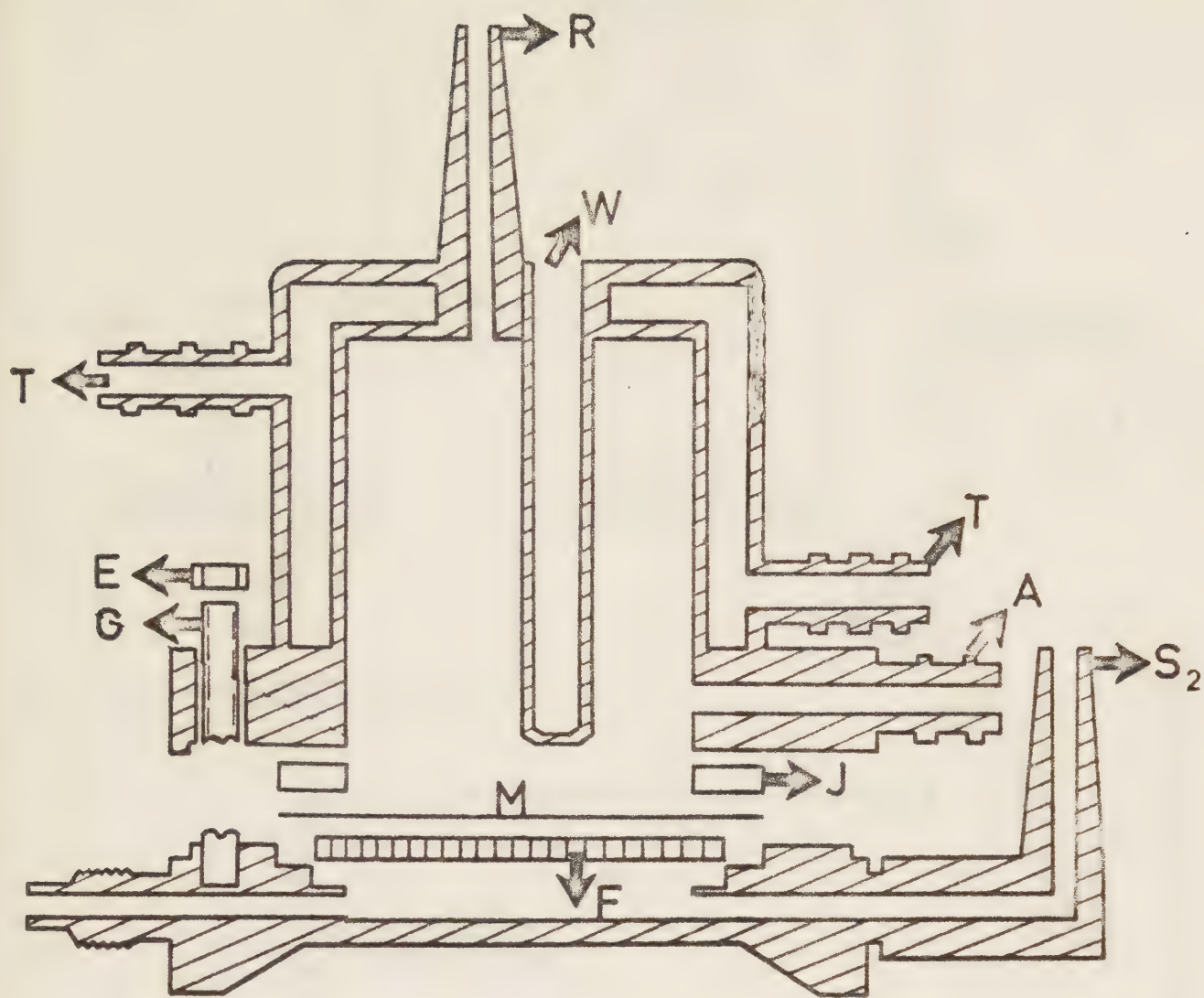


Fig. 1 -

Schéma d'une cellule de pervaporation.

La sortie S_2 du compartiment inférieur (ou compartiment aval) est reliée au piège 3 ou 4 maintenu à la température de l'air liquide. L'évacuation des molécules ayant migré à travers la membrane (pervaporat) est assurée en maintenant dans le compartiment aval une pression d'environ 10^{-2} mm Hg au moyen d'une pompe à vide primaire 5. Cette pression est contrôlée par une jauge de Pirani 6 ou par un manomètre à mercure 7.

Si l'évacuation du pervaporat est réalisée au moyen d'une circulation de gaz inerte, la sortie S_1 normalement fermée, est reliée à une bouteille d'azote 8 et le flux de gaz peut être contrôlé par un débitmètre 9 placé à la sortie des pièges. Dans ce cas, on peut également remplacer le débitmètre 9 par une pompe à circulation de gaz dont la sortie sera alors reliée à S_1 .

De très légères modifications permettent d'utiliser cet ensemble pour l'étude du transfert des vapeurs: la cellule est retournée, la membrane est donc en contact avec les vapeurs saturantes dont l'agitation est assurée par une pompe reliée aux sorties A, (fig.1).

Notons enfin que d'autres montages ont été réalisés, dont l'un en particulier permet de travailler avec une surface de membrane de 100 cm^2 et avec une charge de liquide d'environ 4 litres. (43)

2.2. - Mode opératoire et représentation des résultats.

Pour caractériser le comportement d'une membrane vis-à-vis d'un mélange de composition initiale donnée, nous avons adopté les conventions suivantes:

Soit un essai de pervaporation effectué à partir d'un volume V d'un mélange liquide binaire A-B dont les concentrations (fractions en volume) sont respectivement x_A et x_B .

$$x_A = \frac{V_A}{V} \quad x_B = \frac{V_B}{V} \quad (18)$$

Le pervaporat est condensé dans un piège. Après un certain temps - en général une heure - le piège est isolé et un autre est mis en relation avec la cellule. On détermine alors le poids de pervaporat ainsi que sa composition, ce qui permet le calcul du volume v et des fractions volumiques y_A et y_B des composés A et B dans le pervaporat:

$$y_A = \frac{v_A}{v} \qquad y_B = \frac{v_B}{v} \qquad (19)$$

Il est usuel alors de caractériser la sélectivité du fractionnement par le coefficient α défini par le rapport:

$$\alpha = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \qquad (20)$$

où A est le constituant préférentiellement transféré.

Une autre grandeur caractéristique sera donnée par la vitesse de pervaporation Q exprimée, en général, en litres de pervaporat (pris à l'état condensé liquide) par heure et par mètre carré de membrane.

Il est à remarquer qu'en raison de la variation de la composition du liquide soumis à la pervaporation, le coefficient de sélectivité et la vitesse de transfert évoluent au cours du temps; il est donc nécessaire, lorsque ces grandeurs doivent être déterminées, de maintenir constante au cours du temps la composition de la charge. Ceci est réalisé expérimentalement en remplaçant, après analyse, le pervaporat condensé, dans la cellule.

Si l'on désire, au contraire, effectuer la séparation complète des constituants A et B, on laissera la charge liquide s'appauvrir en A. La détermination périodique des grandeurs v , v_A et v_B (relation 19) permet de calculer, après chaque mesure, la fraction en volume X du liquide qui a été transféré ainsi que les fractions en volume Y_A et Y_B des deux constituants qui ont traversé la membrane depuis le début de l'expérience:

$$X = \frac{\Sigma v}{V} \quad , \quad Y_A = \frac{\Sigma v_A}{V_A} \quad , \quad Y_B = \frac{\Sigma v_B}{V_B} \quad (21)$$

Ces trois grandeurs sont liées par la relation:

$$X = x_A Y_A + x_B Y_B \quad (22)$$

qui se réduit à:

$$2X = Y_A + Y_B \quad (23)$$

dans le cas particulier où le mélange initial A-B contient des volumes égaux de A et B.

On peut représenter graphiquement la pervaporation du mélange binaire en portant sur un diagramme Y_A et Y_B en fonction de X (cf. par exemple fig.4). On obtient un fuseau de deux courbes qui sont d'autant plus écartées que le fractionnement est plus efficace. Il peut être utile de porter parallèlement à l'axe des abscisses, une échelle des temps qui permet de préciser la vitesse de pervaporation.

2.3. - Détermination de la vitesse et de la sélectivité du transfert.

La quantité d'échantillon recueilli dans les pièges est déterminée par pesée à l'aide d'une balance au 1/10 de mg. La composition du pervaporat est calculée en général à partir de la mesure de son indice de réfraction; l'appareil utilisé est un réfractomètre universel OPL; pour les composés présentant des indices de réfraction voisins, un réfractomètre à immersion CARL-ZEISS avec thermoprismes permet d'atteindre la cinquième décimale.

Le dosage des faibles quantités d'eau est effectué à l'aide d'un titrimètre Karl Fischer (Metrohm).

Enfin, dans le cas des mélanges eau-acide, la composition est déterminée, après dilution, par titrimétrie acide-base classique.

Les courbes d'étalonnage donnant la densité et l'indice de réfraction en fonction de la composition ont été établies pour tous les mélanges étudiés. Certaines de ces courbes ont été comparées à celles trouvées dans la littérature (tabl. 5) et aucune différence n'a été constatée.

2.4. - Précision des résultats.

La précision des résultats tient d'une part à la reproductibilité des essais, et d'autre part, aux erreurs expérimentales de pesée et de détermination d'indice.

2.4.1. - Reproductibilité des essais.

Si l'on considère qu'entre deux expériences différentes, les paramètres tels que température, pression dans le compartiment aval, agitation et composition du liquide sont constants, les résultats obtenus seront reproductibles dans la mesure où la membrane utilisée est la même. On constate en effet que des essais répétés à quelques jours, ou même à quelques mois d'intervalle, avec la même membrane conditionnée de manière analogue, sont très reproductibles. Au contraire, avec une membrane différente, même greffée dans les mêmes conditions, des écarts notables ont été observés. Ceci peut être dû à de petites variations lors de l'irradiation des ampoules qui, d'une expérience à l'autre, ne peuvent être placées à une distance rigoureusement identique de la source de rayonnement. D'autre part, pour un échantillon issu d'une même ampoule, une légère hétérogénéité peut se produire.

2.4.2. - Erreurs expérimentales.

Taux de greffage des membranes: il est déterminé par pesées du film de PTFE initial et du film greffé sec. L'erreur est inférieure à 5%.

Vitesse de pervaporation: le poids de l'échantillon étant de l'ordre de 0,5 à 5 g, la précision de la balance de

Mélanges	(1) Courbes		Références
	n	d	
Eau-N,N.Diméthyl- formamide	+		S.DICAVE et A.R.GIONA . La Ricerca Rondiconti a Scientifica 4 (5) 1964.
	+	+	B.BLANC, thèse Toulouse 1967.
Eau-N,N.Diméthyl acétamide		+	R.C.PETERSEN J.Phys.Chem.64,184 (1960)
Eau-Formamide		+	L.BOJE et A.HVIOT . J.Chem.Thermodynamic.2,663 (1971)
Eau-Dioxanne	+	+	F.HOUDRKA et Coll. J.Am.Chem.Soc.58,2264 (1936)
	+	+	GILLIS et DELAUNOIS.Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 52,186 (1934)
Eau-Tétrahydrofu- ranne	+	+	T.YOSHIKA, M.TANYANA. J.Chem.Soc.Japan Ind.Chem.Sect. 51,747(1954)
	+		R.CIGNA et E.SEBASTIONI. Ann.Chim.54(11),1048,(1964)
	+		F.G.CRITCHFIELD et Coll. J.Am.Chem.75,6044 (1953)
Eau-Diméthyl- sulfoxyde.		+	S.A.SCHICHMANN et R.L.AMEY. J.Phys.Chem.75,98 (1971)

(1) n, + : Courbes donnant la variation de l'indice de réfraction avec la composition du mélange.

d, + : courbes donnant la variation de la densité avec la composition du mélange.

Tableau 5 : Variations de la densité et de l'indice de réfraction en fonction de la composition du mélange.

0,1 mg, l'erreur commise est très faible si l'on prend soin de récupérer la totalité du liquide présent, non seulement dans le piège, mais dans le tube qui y plonge. Les vitesses sont déterminées à mieux de 5% près.

Sélectivité: la détermination des concentrations par la mesure de l'indice de réfraction est précise (erreur inférieure à 1%); la sélectivité étant calculée à partir de rapports de concentration, sa valeur est appréciée en général à mieux de 2% près. Cependant, si le pervaporat est très riche en l'un des constituants, l'erreur peut être beaucoup plus importante. Par exemple, pour un mélange A-B équivolumique et un pervaporat contenant 98 ou 99 % de A, les sélectivités seront respectivement:

$$\alpha_1 = \frac{98}{2} = 49 \quad \text{ou} \quad \alpha_2 = \frac{99}{1} = 99$$

Cas des séparations complètes: les valeurs de Y_A ou Y_B sont obtenues en mesurant périodiquement les volumes v_A et v_B (relation (21)); les sommes Σv_A et Σv_B sont donc entachées d'une erreur d'autant plus grande que le nombre de mesures augmente. Outre un bilan de matière final, qui permet de vérifier si la séparation est totale lorsque la valeur calculée de Y_A est égale à 100%, il est nécessaire de recommencer l'épuration en effectuant un nombre limité de déterminations intermédiaires de v_A et v_B .

Dans la plupart des cas, la séparation sera considérée comme complète lorsque le produit récupéré dans la cellule présentera les mêmes caractéristiques que celles du réactif qui a servi à la préparation du mélange initial.

3. - DETERMINATIONS DU TAUX ET DE LA SELECTIVITE DU GONFLEMENT. MESURE DE L'EPAISSEUR DES MEMBRANES.

3.1. - Taux de gonflement S.

Le taux de gonflement d'une membrane vis-à-vis d'un réactif s'exprime par le rapport S:

$$S = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100$$

où M et M_0 sont respectivement les poids de la membrane gonflée et de la membrane sèche.

La détermination de S peut se faire pour un composé pur ou pour un mélange. La membrane est mise en équilibre avec le liquide à une température contrôlée; avant d'être pesée, elle est essuyée rapidement entre deux feuilles de papier filtre, afin d'éliminer le liquide se trouvant à sa surface. Cette méthode simple donne satisfaction tant que la membrane ne gonfle pas trop par rapport à son épaisseur. Compte tenu de la reproductibilité des mesures, on peut estimer la précision, dans ce cas, à 5%.

Dans le cas de membranes fines (17 microns), si le gonflement est important, il devient très difficile de supprimer rapidement le liquide se trouvant en surface. L'erreur commise sur la valeur de S est alors plus grande.

3.2. - Sélectivité du gonflement α_s .

3.2.1. - Détermination par réfractométrie différentielle.

La membrane est placée dans l'une des cuves d'une cellule d'un réfractomètre différentiel CARL ZEISS; les deux cuves sont remplies auparavant de la même solution A-B. L'équilibre de gonflement étant atteint, la mesure de la différence d'indices entre les solutions contenues dans les deux compartiments permet de connaître la variation de concentration du mélange en contact avec la membrane. Ayant par ailleurs déterminé le taux de gonflement, le poids de l'échantillon ainsi que le volume de la solution introduite dans la cellule, il est possible de calculer les quantités s_A et s_B exprimées en grammes par 100 grammes de polymère sec de chacun des constituants absorbés par la membrane:

$$s_A + s_B = S \quad (24)$$

puis la sélectivité du gonflement α_s :

$$\alpha_s = \frac{s_A/s_B}{x_A/x_B} \quad (25)$$

x_A et x_B étant les fractions en volume des constituants A et B dans le mélange liquide initial.

Il est nécessaire, pour obtenir une bonne précision, de se placer dans des conditions telles que la différence d'indice entre les deux solutions soit la plus grande possible; ceci est réalisé si l'on prend soin d'opérer avec un volume de liquide le plus petit possible (0,5 ml) et un poids de polymère le plus grand possible (0,1 g).

Des soins particuliers sont nécessaires pour éviter toute différence de température entre les deux solutions; l'équilibre thermique peut, en effet, être perturbé par la chaleur d'absorption des constituants dans la membrane; il est donc indispensable d'attendre que cet équilibre soit réalisé (une différence de température de 0,1°C peut entraîner une erreur expérimentale de 100%).

Une autre difficulté a dû être surmontée dans le cas de solvants volatils, l'appareil utilisé n'étant pas muni de cellules parfaitement étanches.

3.2.2. - Détermination de α_s par une méthode de désorption.

Dans le but, en particulier, de contrôler les valeurs de la sélectivité de gonflement obtenues par réfractométrie différentielle, une autre méthode a été mise au point.

La membrane en équilibre avec le mélange liquide, est placée, après élimination du liquide superficiel, dans un réacteur en verre débarrassé de toute trace d'humidité par balayage d'azote sec. Le réacteur est relié à une station de vide par l'intermédiaire de deux pièges placés en série et maintenus à la température de l'air liquide. Une dépression est établie

très lentement dans l'appareillage afin d'éviter toute perte de liquide. Lorsque la pression atteint environ 10^{-3} mm Hg, le récipient et les pièges sont isolés. Après le temps, préalablement estimé, nécessaire à la désorption totale, on détermine le poids et la composition du liquide recueilli dans le premier piège. La pesée de la membrane permet de contrôler si la désorption est complète et si le liquide isolé représente bien la totalité du liquide absorbé.

Comme pour la méthode précédente, la précision est fonction du poids de l'échantillon de polymère et de son taux de gonflement. L'avantage ici est qu'il n'y a pas de limites imposées à la quantité de polymère susceptible d'être utilisé.

Les valeurs de s_A et de s_B déterminées par les deux méthodes sont en accord à environ 5% près.

3.3.- Mesure de l'épaisseur des membranes

Les mesures d'épaisseur ont été effectuées à l'aide d'un micromètre donnant le millièbre de millimètre. Les films après greffage conservent une bonne régularité d'épaisseur, mais du fait de l'application d'une pression, bien que faible (20g), l'épaisseur des membranes gonflées, P , ne sera connue qu'avec une précision médiocre (10% environ).

4 - DETERMINATION DU GRADIENT DE CONCENTRATION DANS LES MEMBRANES PLACEES DANS UN MONTAGE DE PERVAPORATION.

Pour déterminer les concentrations c_A et c_B des composés A et B, en chaque point d'une membrane au cours de la pervaporation, nous avons eu recours à l'artifice qui consiste à superposer plusieurs membranes.

Après stabilisation de la vitesse et de la sélectivité de pervaporation, la cellule reliée par un tube souple à l'appareillage, est retournée de manière à ce que le liquide ne

soit plus en contact avec la membrane. Le vide est coupé progressivement tandis que l'on commence le démontage de la cellule. Les membranes sont ensuite séparées les unes des autres, et chacune d'elles est placée, après pesée, dans un réacteur. La sélectivité du gonflement est alors déterminée par la méthode de désorption.

Le temps qui s'écoule entre l'instant où les membranes sont isolées de l'appareil de pervaporation et celui où elles sont placées dans le réacteur détermine, pour une part, la précision des résultats. Si l'on peut considérer que, lors du démontage de la cellule la pression demeure nulle en aval et que le liquide est encore en contact en amont de la membrane, il n'en est plus de même lors de la séparation des pellicules, et une certaine redistribution des composés peut se produire. Nous pensons cependant que cette homogénéisation des concentrations est relativement lente; en effet, le temps nécessaire à cette séparation des pellicules est d'environ 1 mn 30 s, dans le cas où 5 membranes sont utilisées, et l'étude de la vitesse de désorption dans l'air montre qu'une membrane perd au maximum 7% du liquide absorbé en 1 minute.

La méthode de désorption, comme nous l'avons vu, donne de bons résultats à condition que la quantité de liquide absorbé soit suffisante. La détermination du gradient de concentration n'a donc été possible que dans le cas des systèmes mélange-membrane pour lesquels le gonflement était important. Expérimentalement, il est nécessaire que la membrane placée en aval de la cellule contienne au moins 0,030 g de liquide.

Un problème plus fondamental se trouve posé: peut-on assimiler plusieurs écrans ainsi superposés à une seule membrane? Lors de l'étude de l'influence de l'épaisseur sur les résultats de pervaporation, nous verrons que nous avons été amené à répondre par l'affirmative à cette question (quatrième partie, §2.1.)

5. - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE I.R. DE L'INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LE VIBRATEUR CARBONYLE DE LA N-METHYLPYRROLIDONE.

Nous avons été conduit à étudier l'influence de la nature du solvant sur la valeur de la fréquence $\nu_{C=O}$ d'une molécule modèle proche du motif monomère de la PVP: la N-méthylpyrrolidone.

Les essais ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 421 à double faisceau équipé de cellules en fluorure de calcium d'épaisseur 0,212 ou 0,105 mm.

La N-méthylpyrrolidone a été utilisée en solution diluée (0,05 mole/litre). Dans chaque cas, une cellule de référence contenant le solvant a été utilisée.

Certains de nos résultats ont été comparés à ceux obtenus par COMBELAS (61). L'accord est réalisé à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ près.

6. - REACTIFS UTILISES DANS LES ESSAIS DE PERVAPORATION.

NATURE	QUALITE	FOURNISSEUR	ABREVIATION
Méthanol	R.P.	Prolabo	MeOH
Ethanol	R.P.	Prolabo	EtOH
n-Propanol	pur	Prolabo	PrOH
n-Butanol	Zur Analyse	Merk	BuOH
Ether éthylique	rectifié	Prolabo	
Tétrahydrofuranne	Zur Analyse	Merk	THF
Dioxanne	Zur Analyse	Merk	DIO
N,N-Diméthylformamide	puriss.	Fluka	DMF
N,N-Diméthylacétamide	puriss.	Fluka	DMA
Formamide		Prolabo	
Diméthylsulfoxyde	purum	Fluka	DMSO
Sulfolane		Prolabo	
Chloroforme	R.P.	Prolabo	
n-Pentane	purum	Fluka	
n-Hexane	R.P.	Prolabo	
Cyclohexane	R.P.	Prolabo	
Acétate de méthyle	purum	Fluka	
Eau	bidistillée		
Acide nitrique	fumant R.P.	Prolabo	
Acide phosphorique	R.P.	Prolabo	

7. - RESUME DES CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES LES PLUS COURAMMENT UTILISEES.

Dans ce qui suit, la plupart des membranes utilisées ne seront caractérisées que par leur nature (PTFE-PV₄P ou PTFE-PVP) l'épaisseur du film initial de PTFE (par ex. $e = 50\mu$) et leur taux de greffage (p.ex. $G = 200\%$), les renseignements concernant les conditions de préparation sont résumés ci-dessous:

Membranes	PTFE-PV ₄ P		PTFE - PVP		
Caractéris- tiques					
Epaisseur du film initial PTFE (μ)	50	17	100 ou 50	17	asymé- trique
grosseur des grains de PTFE(μ)	≈ 35	0,20	≈ 35	0,20	0,2 x 0,3
Solvant utilisé pour le greffage	Méthanol (20% en volume)		Pyridine (50% en volume)		
Température d'irradiation	21°C		50°C		
Intensité d'irradiation	45 rads/mn		380 rads/mn		

Lorsque d'autres conditions de préparation ont été utilisées elles seront précisées.

TROISIEME PARTIE

FRACTIONNEMENT DE MELANGES
LIQUIDES PAR PERVAPORATION

Les membranes obtenues par greffage de films PTFE devaient présenter des propriétés de résistance mécanique et chimique les rendant utilisables pour fractionner des mélanges de composés de nature chimique très variée; c'est ce que nous avons voulu vérifier dans un premier temps. Notre deuxième préoccupation a été de montrer que la pervaporation pouvait, dans certains cas particuliers, être considérée comme une méthode à laquelle on peut envisager de recourir pour résoudre certains problèmes industriels de fractionnement. Enfin, d'un point de vue plus fondamental, il était intéressant de rassembler des données relatives à des mélanges très différents pour tenter de mieux comprendre le mécanisme de la pervaporation.

Nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus, réservant pour la suite de l'exposé leur discussion plus détaillée.

1. - EXEMPLES DE FRACTIONNEMENT PAR PERVAPORATION.

1.1. - Mélanges Chloroforme-Hydrocarbure ou ether éthylique.

Nous avons choisi de fractionner les mélanges chloroforme-hydrocarbure et chloroforme-ether éthylique dans le but de généraliser les résultats obtenus par FRIES & NEEL ⁽²⁾ avec des membranes constituées également par des polybases de Lewis.

Le chloroforme présente l'avantage de ne pas s'auto-associer, alors qu'il peut se lier fortement, grâce à son hydrogène acide, aux sites nucléophiles des polybases de Lewis. Au contraire, l'autre composé du mélange ne présente pas une telle affinité spécifique pour les groupes actifs répartis au sein de la membrane.

Les résultats expérimentaux regroupés sur le tableau 6 montrent, comme il était prévisible ⁽²⁾, que le chloroforme est toujours le constituant préférentiellement transmis.

La séparation du chloroforme ($E_b = 61,2^\circ\text{C}$) de son mélange avec le pentane ($E_b = 36,1^\circ\text{C}$) est aussi aisée que sa séparation du cyclohexane ($E_b = 68,9^\circ\text{C}$) bien que le pentane soit bien plus volatil (fig. 3 & 4).

De même, le fractionnement du mélange chloroforme-hexane à la composition de l'azéotrope, se fait avec la même facilité (fig. 5).

La présence d'une association par liaison hydrogène entre le chloroforme et l'ether éthylique ^(44, 45) explique probablement la sélectivité particulièrement faible (fig. 4) et cela quelle que soit la membrane utilisée (tabl. 6 et ref.2)

1.2. - Mélanges eau-solvant aprotique.

La déshydratation de solvants basiques qui peuvent jouer le rôle d'accepteurs de protons dans des liaisons hydrogène est en général difficile. Ce sont, en effet, des composés

Mélanges			Membranes								
A	B	Température d'ébullition (°C)	x_A (vol.%)	PVP-PDAA $l=25\mu$ %PVP=47 $\theta(^{\circ}C)=25$		PVP-PMMA $l=20\mu$ G=52% $\theta(^{\circ}C)=25$		PTFE-PV P $e=17\mu$ G=57% $\theta(^{\circ}C)=20$		PTFE-PVP $e=50\mu$ G=51% $\theta(^{\circ}C)=20$	
				$(1/h.m^2)$	α	$(1/h.m^2)$	α	$(1/h.m^2)$	α	$(1/h.m^2)$	α
Chloroforme-Pentane		61,2	50	3,7	3,5			3,8	5,1	0,5	6,7
Chloroforme-Hexane		"	20				0,17				
Chloroforme-Cyclo- hexane		80,7	53*	2,0	2,8			2,5	6,7		
Chloroforme-Ether Ethylique		"	50	3,6	3,5			1,8	6,5		
				2,0	1,8			0,95	2,0		

* composition de l'azéotrope

Tableau 6 - Pervaporation de mélanges à travers différentes membranes préparées à partir de polybases de Lewis.

e = épaisseur initiale du film de PTFE

l = épaisseur de la membrane

G = taux de greffage

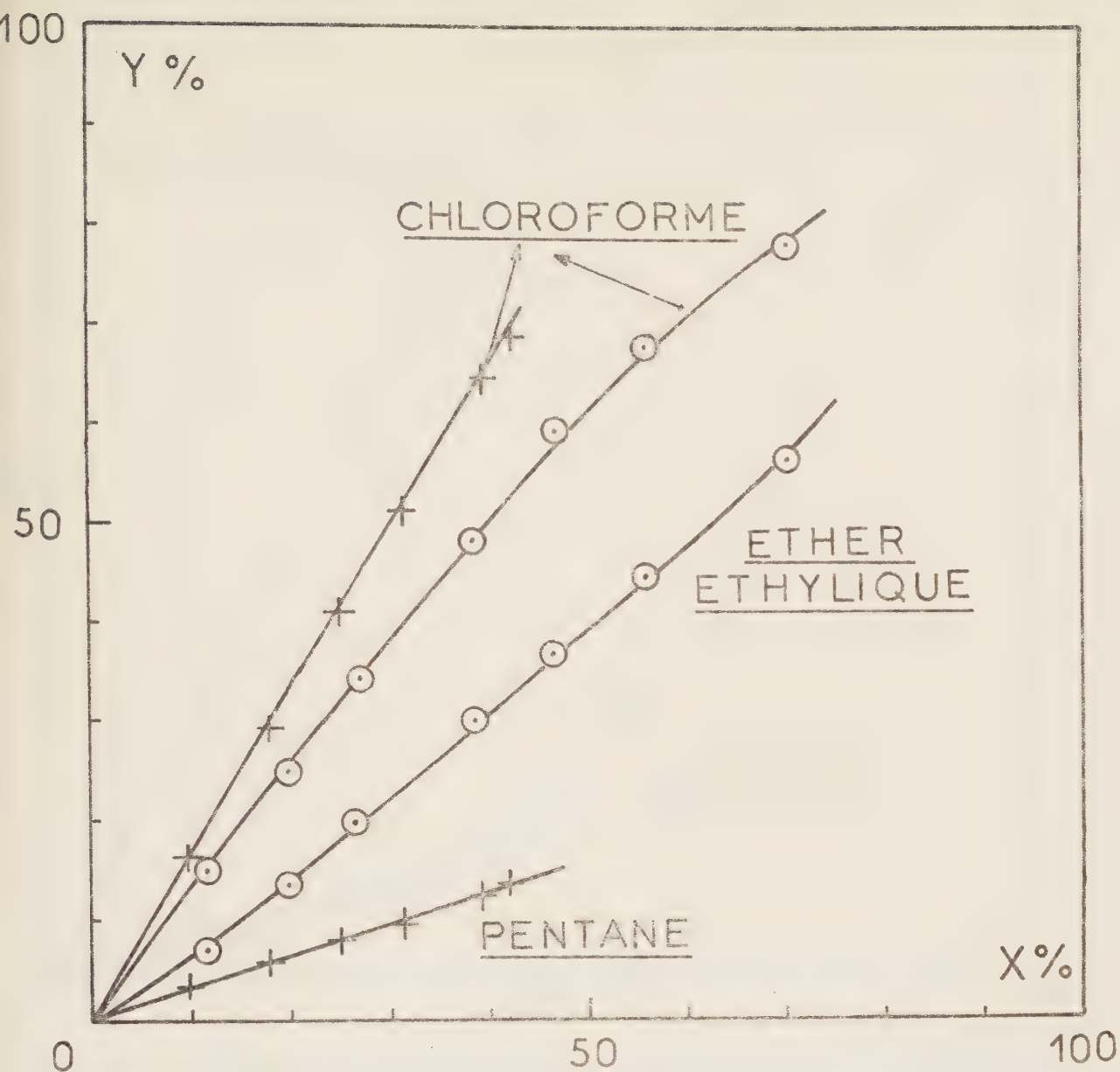


Fig. 3

Pervaporation des mélanges équi-moléculaires

⊙ Chloroforme-éther éthylique

+ Chloroforme-pentane

Membranes: PTFE-PV₄P e = 17 μ G=57%

Température: 20°C

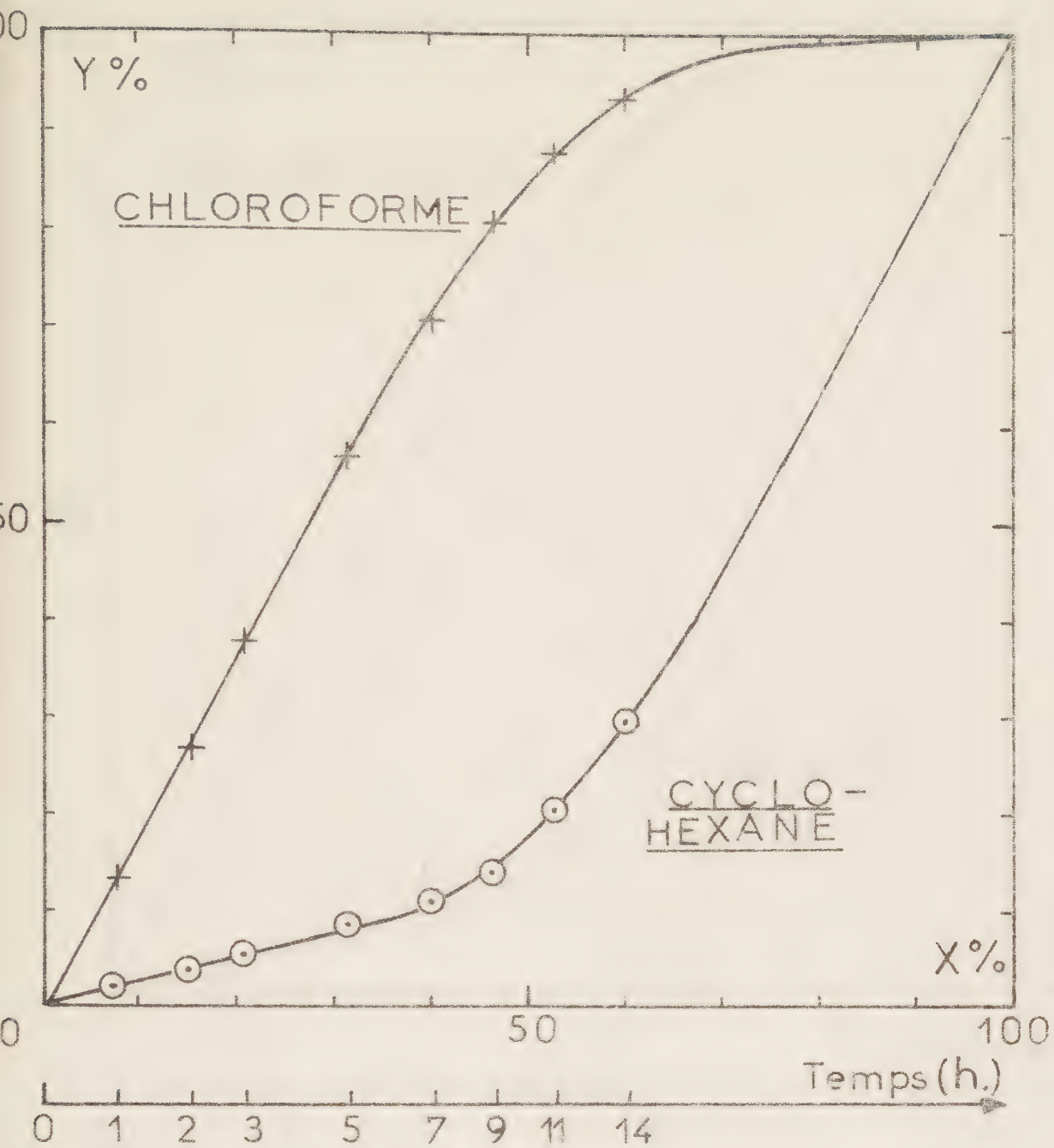


Fig. 4

Pervaporation du mélange équivolumique:

Chloroforme(25ml)-Cyclohexane(25ml)

Membrane: PTFE-PV₄P $e=17\mu$ $G=57\%$

Température: 20°C

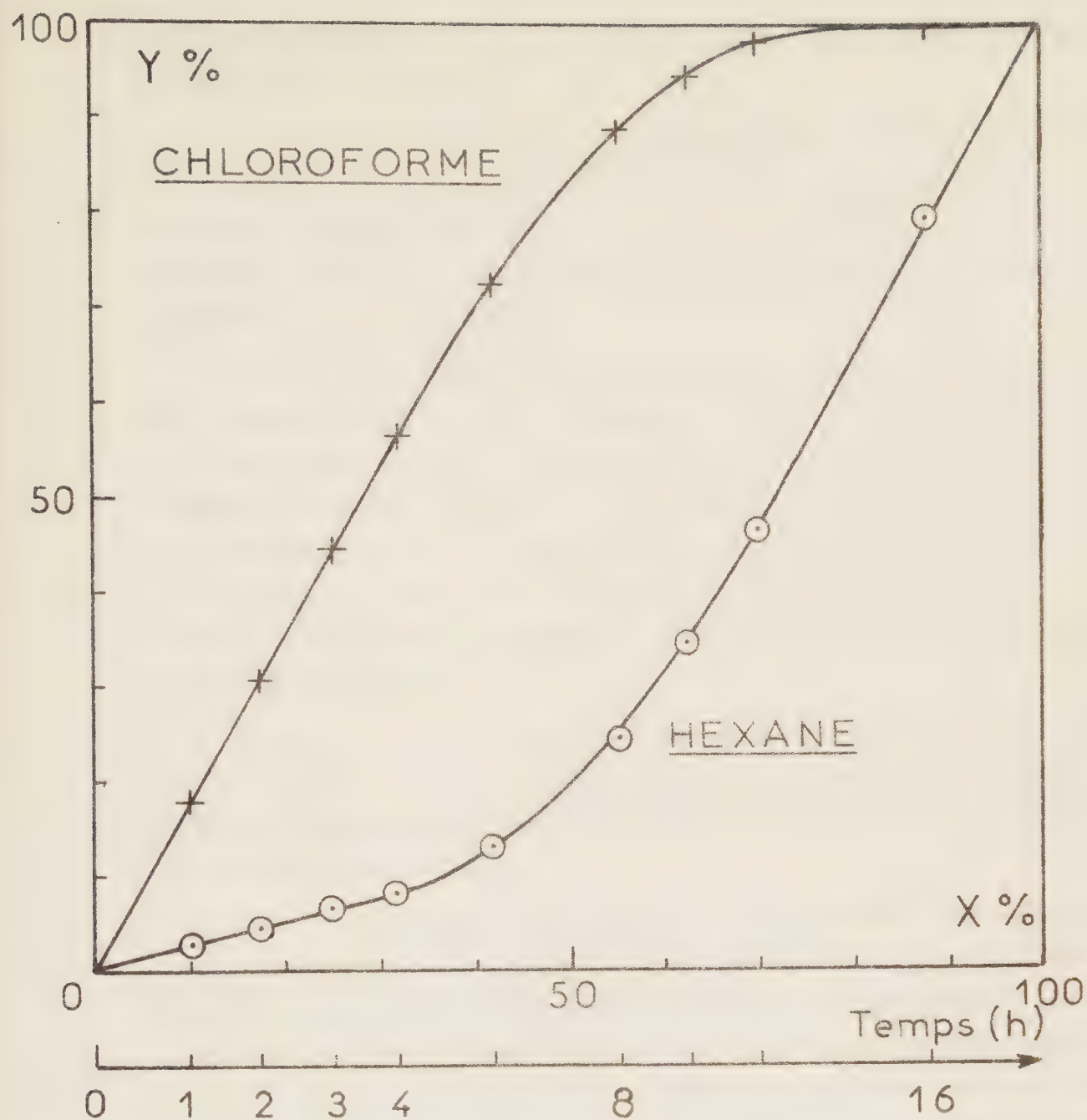


Fig. 5

Pervaporation du mélange azéotrope:

Chloroforme(26,5 ml)-hexane(23,5 ml)

Membranes: PTFE-PV₄P e=17μ G=57%

Température: 20°C

très hygroscopiques et un certain nombre d'entre eux forment un azéotrope avec l'eau.

Les essais antérieurs de pervaporation sont peu nombreux (voir tab.1) et les résultats quantitatifs comme la nature des membranes utilisées ne sont pas toujours précisés. Disposant de membranes fortement hydrophiles, il nous a semblé intéressant d'étudier de tels mélanges.

Comme précédemment, le composé qui présente des interactions spécifiques avec la membrane, l'eau, est préférentiellement transféré, et cela quelle que soit la nature chimique de l'espèce associée: amide (tab.7), éther (tab.8), sulfoxyde, cétone ou aldéhyde (tab.9). Ce résultat reste vrai si le constituant B a un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau (THF, acétone, acroléine) ou malgré la présence d'un azéotrope (THF, dioxanne, acroléine).

Dans le cas des mélanges eau-amide ou eau-sulfoxyde, on notera la sélectivité très importante: la membrane peut même devenir parfaitement semiperméable pour les solutions riches en eau (eau-DMA (tab.7)).

Pour les mélanges eau-éther ou eau-acétone, les vitesses sont importantes mais les sélectivités plus faibles. Le fractionnement qui apparaît comme étant le plus intéressant est celui du mélange eau-acroléine: d'une part, l'eau a un point d'ébullition plus élevé et un azéotrope se forme pour une composition volumique en eau de 97,7%; d'autre part, comparativement aux autres exemples, la vitesse et la sélectivité sont très élevées.

Déshydratation totale des mélanges eau-solvant aprotique

Afin d'évaluer l'intérêt du fractionnement par pervaporation, il est nécessaire de poursuivre l'opération jusqu'à l'obtention du solvant aprotique pur. En partant de 100 ml de liquide, nous avons déshydraté totalement des solutions aqueuses de dioxanne (fig.6), de tétrahydrofurane (fig.7), de

Nature et composition du mélange		Température d'ébullition de B (°C)	Membrane utilisée n° (*)	Températ. de la pervapo- ration θ (°C)	vitesse Q (l/h.m ²)	Sélecti- vité α	Déshydratation complète		
A (ml)	B (ml)						Rendt. (% de (B))	Temps (h)	Production annuelle (T/m ²)
Eau 50	Formamide 50	210	①	20	0,36	300			
			②	55	0,60	500			
Eau 50	D M F 50	153	①	20	0,45	45			
			②	20	0,58	24			
Eau 30	D M F 70	"	①	25	0,35	19			
			②	20	0,22	16	65	150	1,1
Eau 70	D M A 30	164	①	20	0,21	∞	50	72	0,8
			②	20	0,27	200			
Eau 30	Morpholine 70	128	③	20	0,20	44	70	300	0,65

Tableau 7: Fractionnement par pervaporation de mélanges eau-amide et eau-morpholine

- * ① -Membrane PTFE-PV₄P : épaisseur initiale du film de PTFE-50 μ - taux de greffage : 200%
 ② -Membrane PTFE-PVP : épaisseur initiale du film de PTFE-50 μ taux de greffage : 65%
 ③ -Membrane PTFE-PVP : épaisseur initiale du film de PTFE-50 μ taux de greffage : 116%

Nature et composition du mélange		Températ. d'ébullit. de B (°C)	Composition de l'azéotrope (% B en vol.)	Membrane utilisée n°(*)	Températ. de la Per-vaporation θ (°C)	Vitesse Q (l/h.m ²)	Sélectivité α	Déshydratation complète		
A (ml)	B (ml)							Rendement (% de B)	Temps (h)	Production annuelle (T/m ²)
Eau 30	dioxanne 70	101	79,6	(1)	20	0,53	5,5			
				(2)	20	0,44	12	85	50	4,8
Eau 30	T H F 70	66	94,7	(2)	25	0,70	8,5	82	42	4,6
Eau 50	T, H F 50	"	"	(1)	20	0,77	3			
Eau 50	diméthoxy-éthane 50	93	90	(1)	20	0,60	2,7			

Tableau 8: Fractionnement par pervaporation de mélanges eau-éther

- * (1) Membrane PTFE-PV₄P : épaisseur initiale du film de PTFE:50 μ - taux de greffage : 200%
(2) Membrane PTFE-PVP : épaisseur initiale du film de PTFE:50 μ taux de greffage: 65%

Nature et composition du mélange		Température d'ébullit. de B(°C)	Composition de l'azéo- trope (% B en vol.)	Membrane utilisée n° (*)	Température de la per- vaporation A(°C)	Vitesse Q (l/h.m ²)	Sélectivité α
A (ml)	B (ml)						
Eau 50	sulfolane 50	285		(1)	60	0,65	250
Eau 50	D M.S O 50	189		(1)	60	0,21	24
Eau 50	acétone 50	56,5		(1)	20	1,0	2
Eau 10	acétone 90	56,5		(1)	20	1,1	2,2
Eau 7	acroléine 93	52,5	97,7	(2)	20	1,0	33

Tableau 9 : Fractionnement par pervaporation de mélanges eau-sulfoxyde, eau-cétone
et eau-aldéhyde.

* (1) Membrane PTFE-PV₄P : épaisseur initiale du film de PTFE : 50μ - taux de greffage: 200%
(2) Membrane PTFE-PVP : épaisseur initiale du film de PTFE : 50 μ taux de greffage: 65%

N,N-diméthylacétanide (fig. 8), de N,N-diméthylformanide (fig. 9 & 10) et de morpholine (fig. 11). Les résultats permettent de déterminer le rendement de chacune de ces opérations ainsi que le temps nécessaire à l'obtention d'un produit pur. Le rendement est défini comme étant le rapport entre la quantité de solvant pur récupéré et la quantité initialement présente dans la solution. Ces valeurs sont indiquées dans les tableaux 7 et 8. Nous avons calculé également la production théorique annuelle (8000 heures de fonctionnement continu) en solvant pur par mètre carré de membrane.

La linéarité des courbes Y vs X indique que, dans certains cas, la sélectivité du fractionnement augmente lorsque la charge s'appauvrit en eau; ce fait, particulièrement frappant dans le cas du dioxanne (fig. 6) et du THF (fig. 7) est intéressant puisqu'il permet d'atteindre des rendements de l'ordre de 80%. Pour les amides (DMA et DMF) ou pour la morpholine connus pour être très hygroscopiques, l'élimination des dernières traces d'eau semble plus difficile; le rendement reste cependant supérieur à 50%.

1.3. - Etude de la durée d'utilisation d'une membrane PTFE-PV₄P.

Au cours de l'étude précédente, nous nous sommes assuré de l'invariance des caractéristiques des membranes utilisées en fonctionnement prolongé. Effectivement, le même échantillon a servi dans des essais différents et répétés sans paraître perdre aucune de ses propriétés.

Ce fait a été mis en évidence également en étudiant l'évolution des résultats de pervaporation obtenus avec une membrane PTFE-PV₄P (e = 50 microns, G = 200%) utilisée pour fractionner le mélange eau (70 ml) - N,N-diméthylacétanide (30 ml).

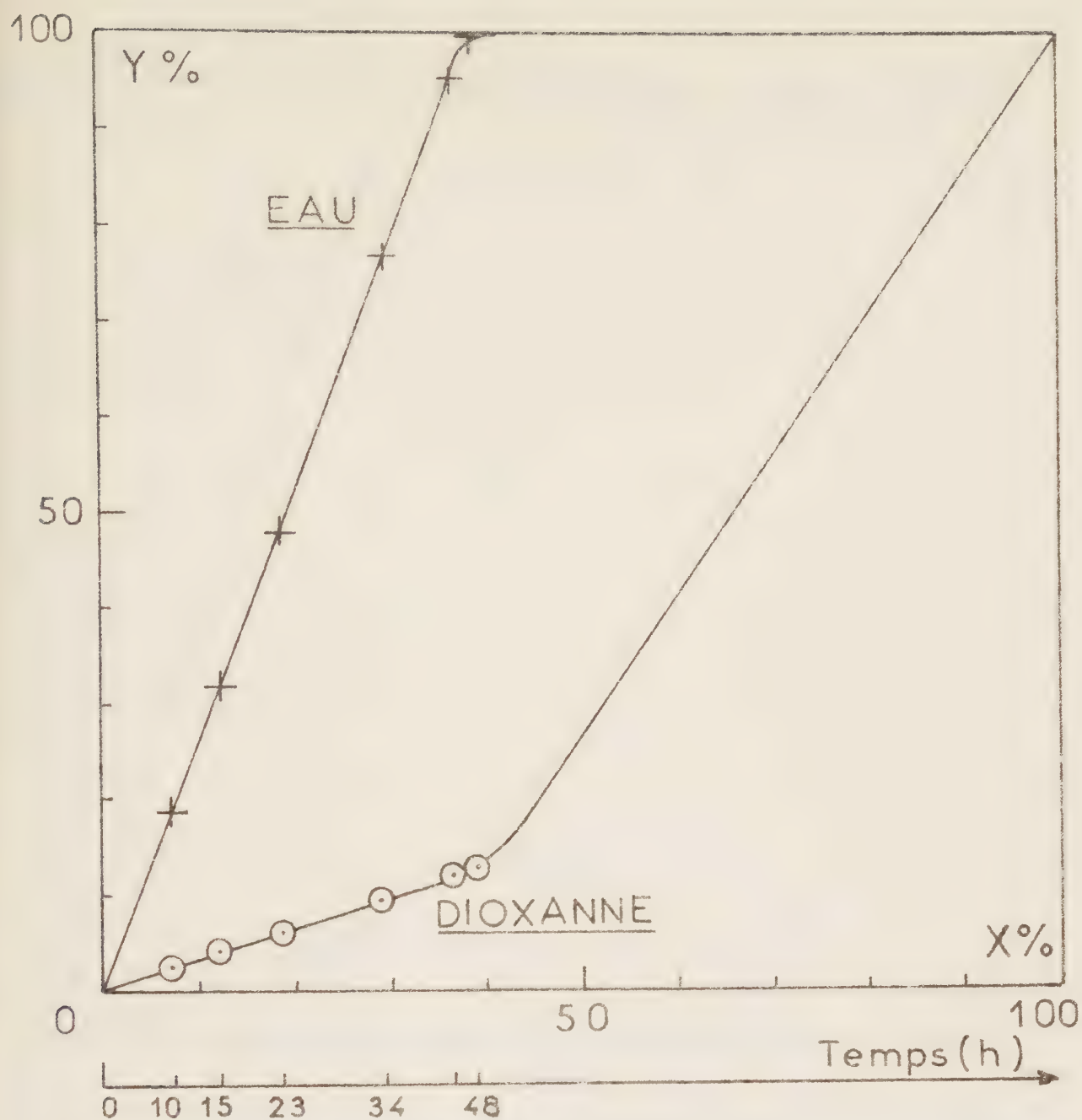


Fig. 6

Pervaporation du mélange eau(30ml)-dioxanne(70ml)
 Membrane: PTFE-PVP $e=50\mu$ $G = 65\%$
 Température: 20°C .

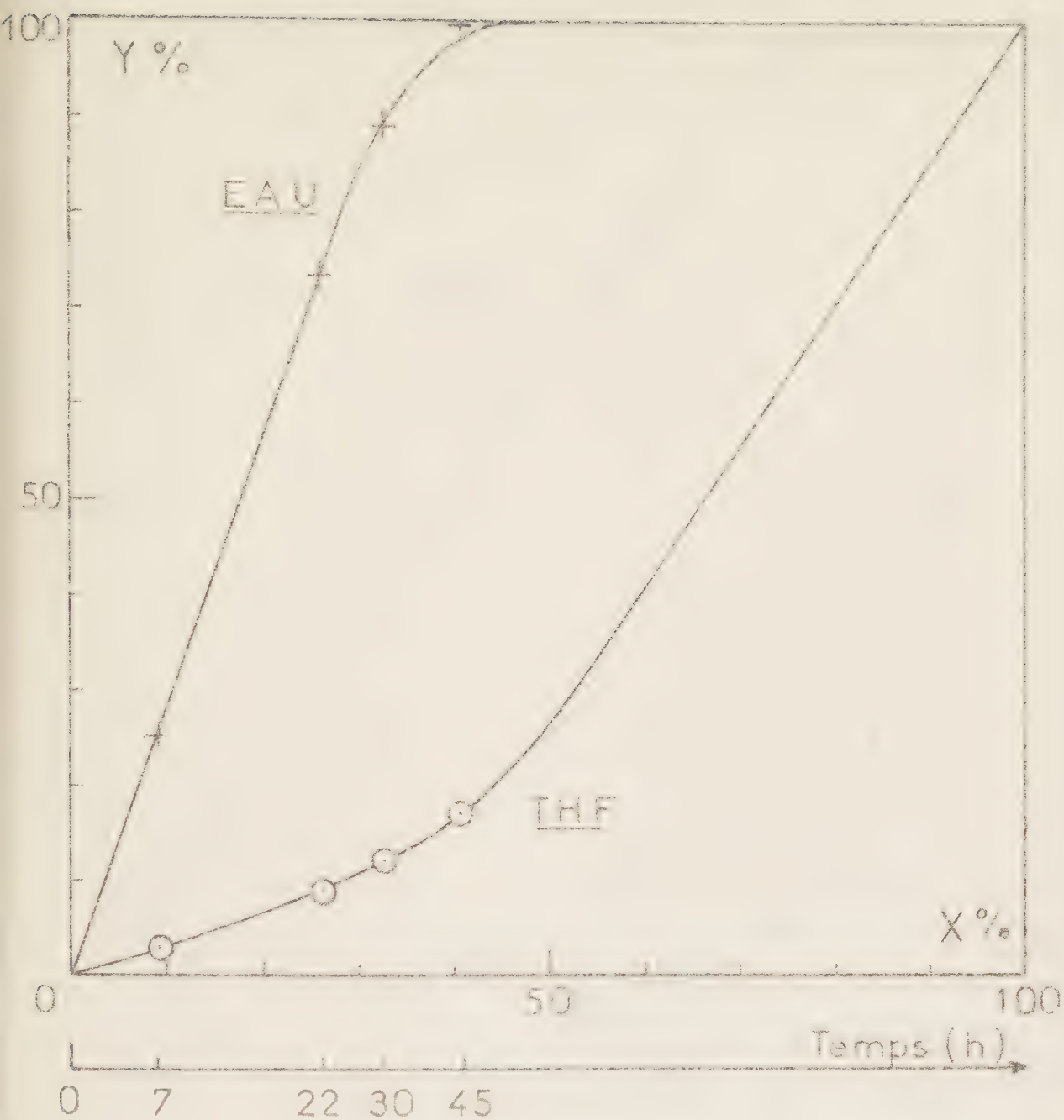


Fig. 7

Pervaporation du mélange: eau (30ml) - tétrahydrofurane (70ml)

Membrane: PTFE-PVP $e = 50\mu$ $G = 65\%$

Température: 25°C

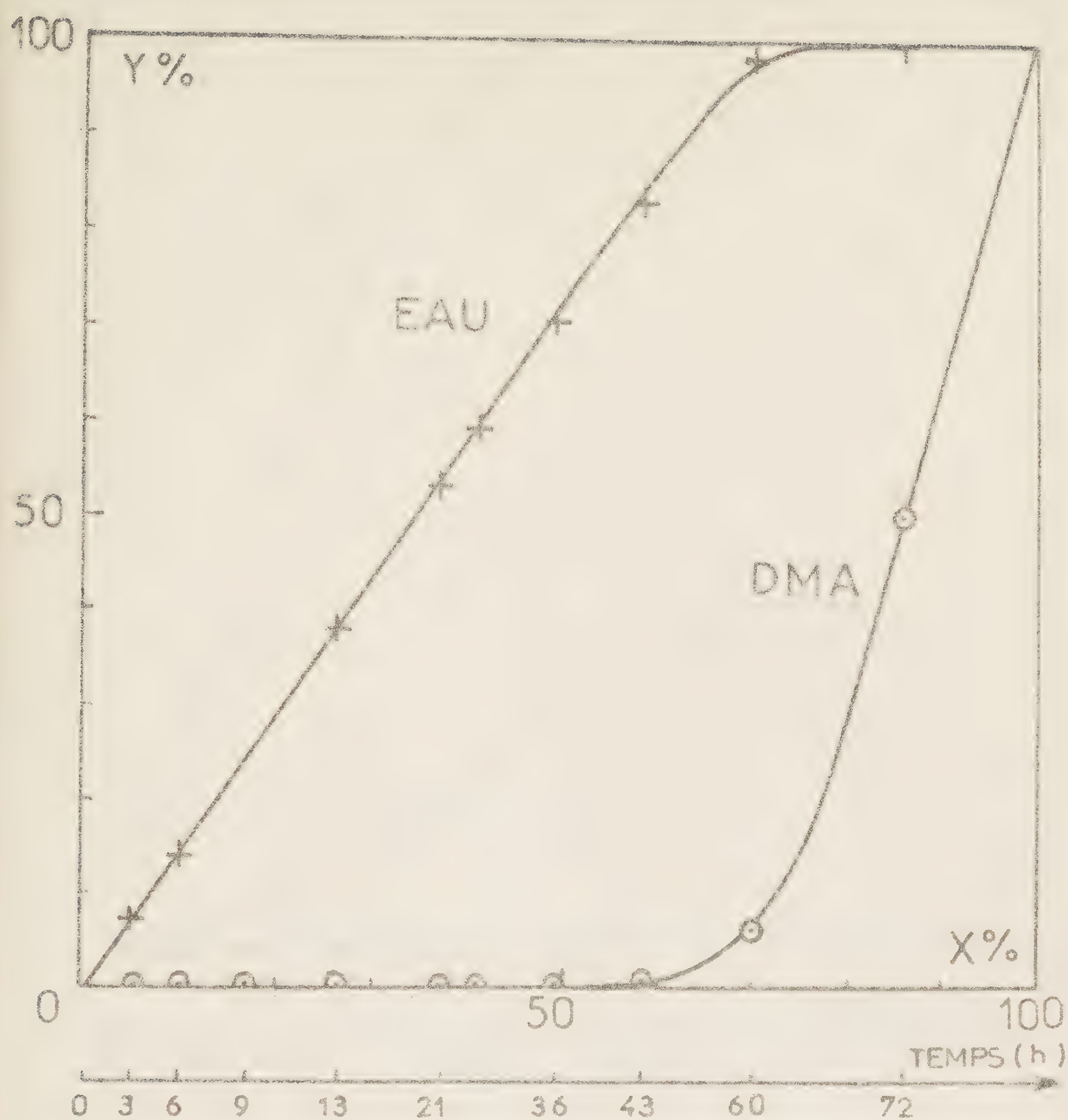


Fig. 8

PERVAPORATION EAU (70 ml) - DMA (30 ml)

TEMPERATURE : 60°C

MEMBRANE : PTFE-PV₄P e=50μ G=219%

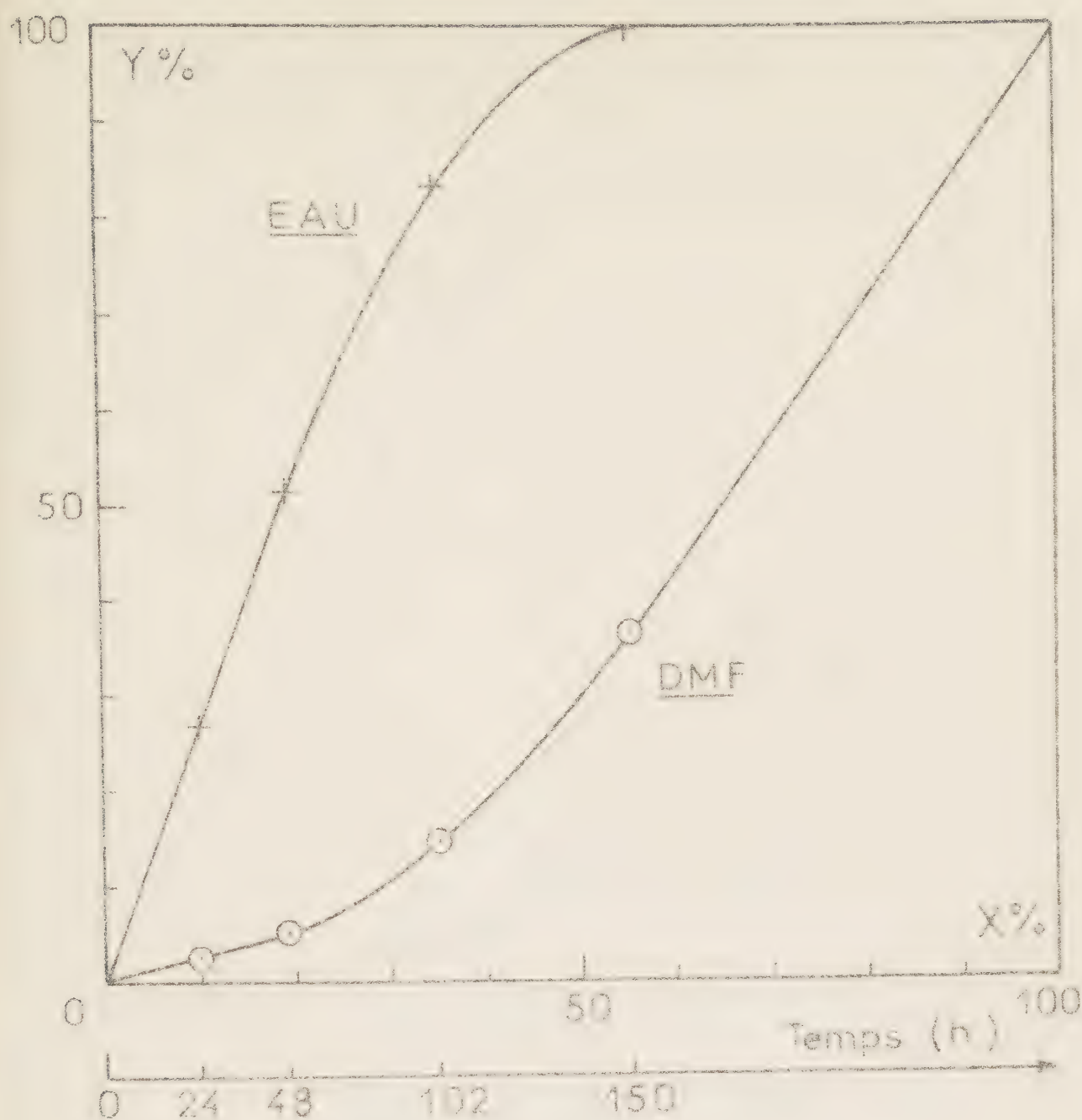


Fig. 9

Pervaporation du mélange eau (30ml) - N,N-diéthylformamide (70ml)
 Membrane PTFE-PVP $e=50\mu$ $G=65\%$
 Température: 25°C
 sans agitation dans la cellule.

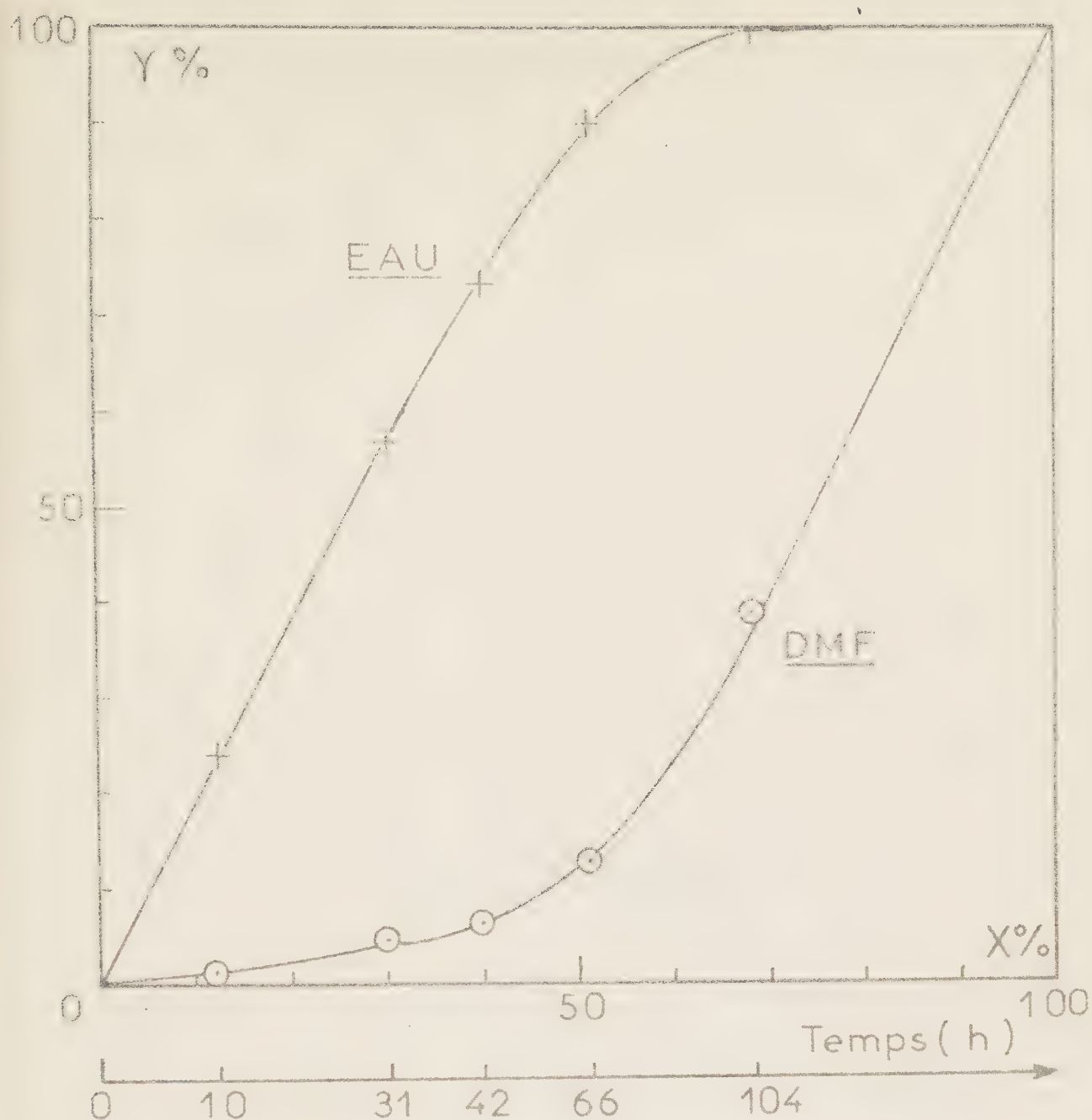


Fig. 10

Pervaporation d'un mélange : eau (50ml) - N,N-diméthylformamide (50ml)
 Membrane PTFE-PVP $e=50\mu$ $G=65\%$
 Température: 25°C

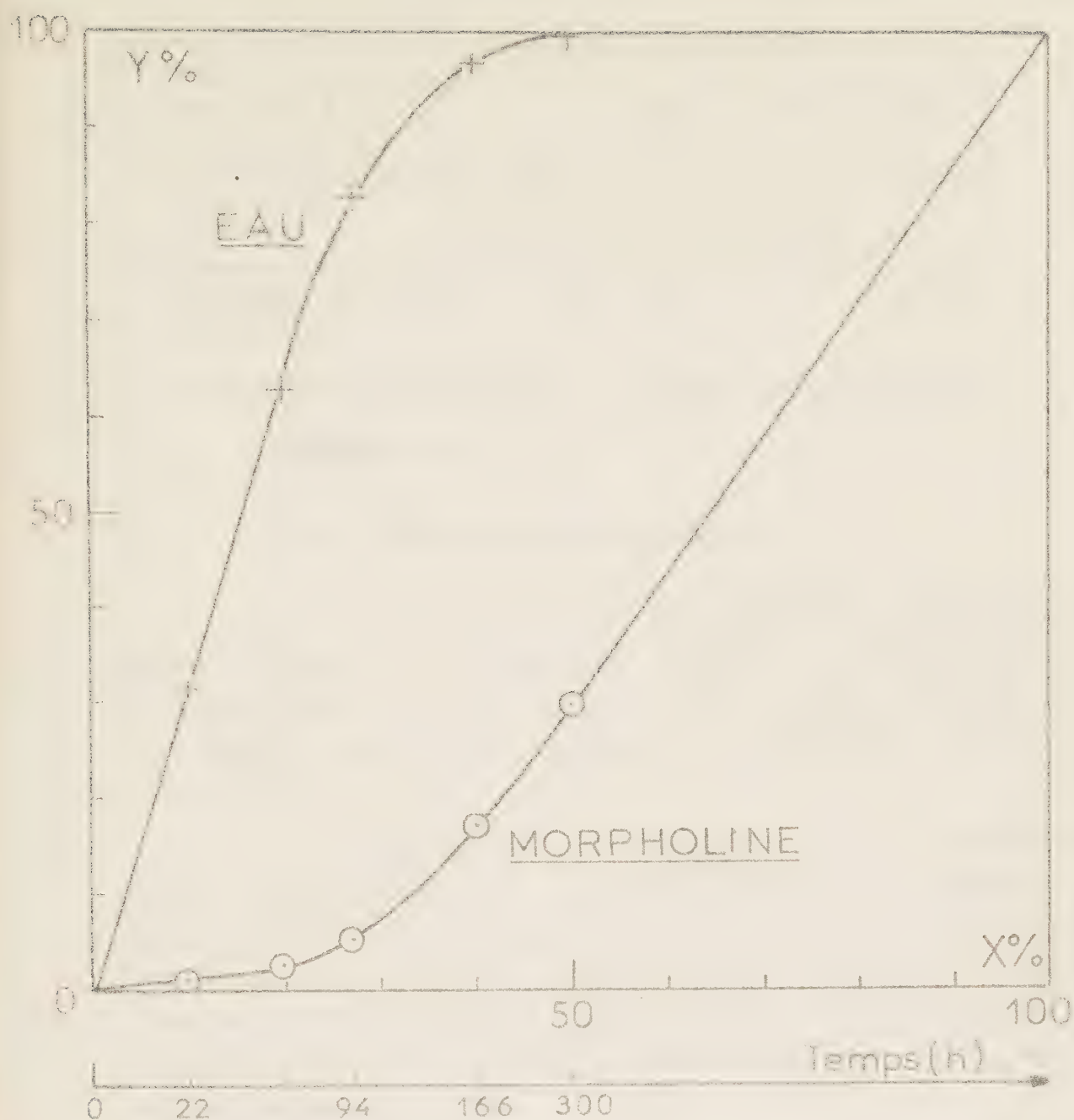


Fig. 11

Pervaporation du mélange eau(30ml)-morpholine(70ml)

Membrane PTFE-PVP $e=50\mu$ $G=116\%$

Température: 25°C

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus:

Durée d'utilisation continue à 20°C (heures)	0	1000	3000	4000
Q (l/h.m ²)	0,21	0,21	0,22	0,25
% de DMA dans le pervaporat	0	0	1	2

Tableau 10

1.4. - Déshydratation des acides.

Le fractionnement par pervaporation du mélange eau-acide nitrique à une composition légèrement inférieure à celle de l'azéotrope (65,4% en poids au lieu de 68%), illustre les possibilités offertes par la haute résistance des membranes à base de PTFE.

Des essais* ont été réalisés à l'aide de différents types d'écrans (tabl. 11). Les membranes ioniques échangeuses de cations (PTFE-polystyrène sulfoné) permettent un transfert préférentiel de l'eau. Au contraire, les membranes échangeuses d'anions (PTFE-aminostyrène quaternisé) ou polybasiques au sens de Lewis (PTFE-PVP, PTFE-PV₄P) permettent le transfert préférentiel du composé acide.

Le cas des membranes PV₄P-PTFE est à noter: initialement elles sont polybasiques, mais mises en présence d'un acide, leur caractère basique disparaît par formation de l'ion pyridinium. Cette évolution permet d'expliquer la perte progressive de sélectivité vis-à-vis de l'acide nitrique.

Si pour des solutions très concentrées en acide la sélectivité est médiocre, elle devient pratiquement infinie pour des dilutions plus grandes comme le montrent les résultats présentés sur le tableau 11.

* la cellule de pervaporation en PTFE utilisée ici, nous a été aimablement fournie par la Société UGINE-KUHLMANN.

Mélanges		Membranes	Pervaporation		
A (g)	B (g)		θ (°C)	Q kg/h.m ²	α
H ₂ O 52,5	HNO ₃ 47,5	FEP-PSS ⁽¹⁾	20	2	2,3
H ₂ O 34,6	HNO ₃ 65,4	FEP-PSS ⁽¹⁾	40	1,1	1,5
		PTFE-PSS ⁽²⁾	40	0,85	1,8
HNO ₃ 65,4	H ₂ O 34,6	PTFE-PSN ⁽³⁾ +	40	1,1	1,5
		PTFE-PVP ⁽⁴⁾	40	0,2	1,9
		PTFE-PV ₄ P ⁽⁵⁾	40	1,4	1,3 ($\alpha=1$ après 5h.)
H ₂ O 83	HNO ₃ 17	PTFE-PSS ⁽¹⁾	20	3,0	∞
H ₂ O 64	H ₃ PO ₄ 36		20	2,6	∞

Tableau 11 : Séparation de mélanges eau-acide.

- ① FEP greffé styrène sulfoné $e=20\mu$ $G < 15\%$
- ② PTFE greffé styrène sulfoné $e=3\mu$ (12μ poreux) $G = 4,3\%$
- ③ PTFE greffé aminostyrène quaternisé $e=3\mu$ (12μ poreux) $G=4,3\%$
- ④ PTFE - PVP $e = 50 \mu$ $G = 43\%$
- ⑤ PTFE-PV₄P $e = 50 \mu$ $G = 215 \%$

1.5. - Pervaporation à travers des membranes d'élastonères

Notre attention s'est portée également sur des membranes d'élastonères réticulés. Ce type d'écran présente l'avantage d'être relativement peu coûteux, il était donc intéressant de savoir s'il pouvait remplacer dans certains cas le support PTFE. D'autre part, l'absence d'interaction spécifique entre les composés à transférer et la plupart des élastonères utilisés devait nous permettre, par comparaison avec les précédents résultats, de mieux comprendre les raisons des transferts préférentiels.

Les élastonères classiques étant hydrophobes, la vitesse de pervaporation des solutions aqueuses est pratiquement nulle, aussi nous sommes-nous limité à donner les résultats obtenus à partir de mélanges dont l'un des composés au moins est un agent gonflant de la membrane (tabl. 12).

On constate que les vitesses sont d'autant plus élevées que les sélectivités sont plus faibles. La sélectivité disparaît dans le cas où les deux composés sont des agents gonflants (par exemple: cas du mélange chloroforme-hexane).

On pouvait cependant espérer éliminer le benzène présent dans l'éthanol absolu. Les essais effectués ont malheureusement montré que la vitesse, et surtout la sélectivité, diminuaient pour des faibles concentrations en benzène, le rendement de cette opération étant pratiquement nul.

Les essais de pervaporation à travers le copolymère à base de V_4P , de mélanges eau-solvant aprotique se sont également révélés très décevants: les vitesses sont faibles et la sélectivité pratiquement égale à 1.

Membranes α épaisseur à sec		Composition du mélange(en volume)		A	eau	17,4	CHCl ₃ 50	CHCl ₃ 50	CHCl ₃ 50	Benzène 50
		B								
Terpolymère EPDM	320μ	Q(1/h.m ²)	α							
			Q							
Polychloroprène	300μ	α	Q							
			α							
Copolymère	SBR 1500	250μ	Q							
			α							
Butadiène	SBR 250	280μ	Q							
			α							
Styrène	SBR 260	330μ	Q			0,15				
			α			1,9				
Copolymère	BT 295	225μ	Q							
			α							
Butadiène	BT 305	180μ	Q							
			α							
Nitrile acrylique	BT 405	140μ	Q							
			α							
Copolymère V ₄ P			Q							
			α			0,12				

Tableau 12: Pervaporation à travers des membranes d'élastomère.

- Tous les essais ont été effectués à 20°C
- Les caractéristiques des membranes sont précisées dans le tableau 4

2. - ETUDE DES POSSIBILITES DE FRACTIONNEMENT DE DEUX MELANGES D'INTERET INDUSTRIEL.

2.1. - Obtention d'alcool absolu.

La rectification d'un mélange eau-éthanol ne permet pas d'obtenir un alcool titrant plus de 95% en poids, limite correspondant à la composition de l'azéotrope (4,5% en poids d'eau).

L'alcool anhydre est produit industriellement par distillation en présence d'un tiers corps -en général le benzène- l'eau est ainsi éliminée sous forme d'un azéotrope ternaire (Eb = 64°C; composition: benzène = 74,1%, éthanol = 18,5%, eau = 7,4%). Un des inconvénients de cette méthode est la présence de traces de benzène dans le produit final, ce qui peut être gênant pour des emplois particuliers.

La pervaporation présente, sur le procédé actuel, l'avantage de ne pas nécessiter l'emploi de tiers corps: elle peut donc donner un alcool de pureté supérieure.

La séparation complète (fig. 12) d'un mélange à 5% en poids d'eau a été effectuée à l'aide d'une membrane PTFE-PV₄P (e = 50 microns, G = 195%). Pour une surface utile de 20cm² et à la température de 60°C, en 28 heures, on parvient à séparer 100 ml d'alcool à 95 en:

- 36 ml d'éthanol + 4 ml d'eau (pervaporat)
- 60 ml d'éthanol à moins de 0,2% d'eau (fraction non pervaporée).

Le rendement de cette opération est donc d'environ 60% et la productivité annuelle de 8 T / m².

Si l'on désire obtenir un alcool moins pur mais encore commercialement intéressant, on peut arrêter le fractionnement lorsque l'alcool contient encore 0,7% d'eau; dans ces conditions, le rendement est supérieur à 80%.

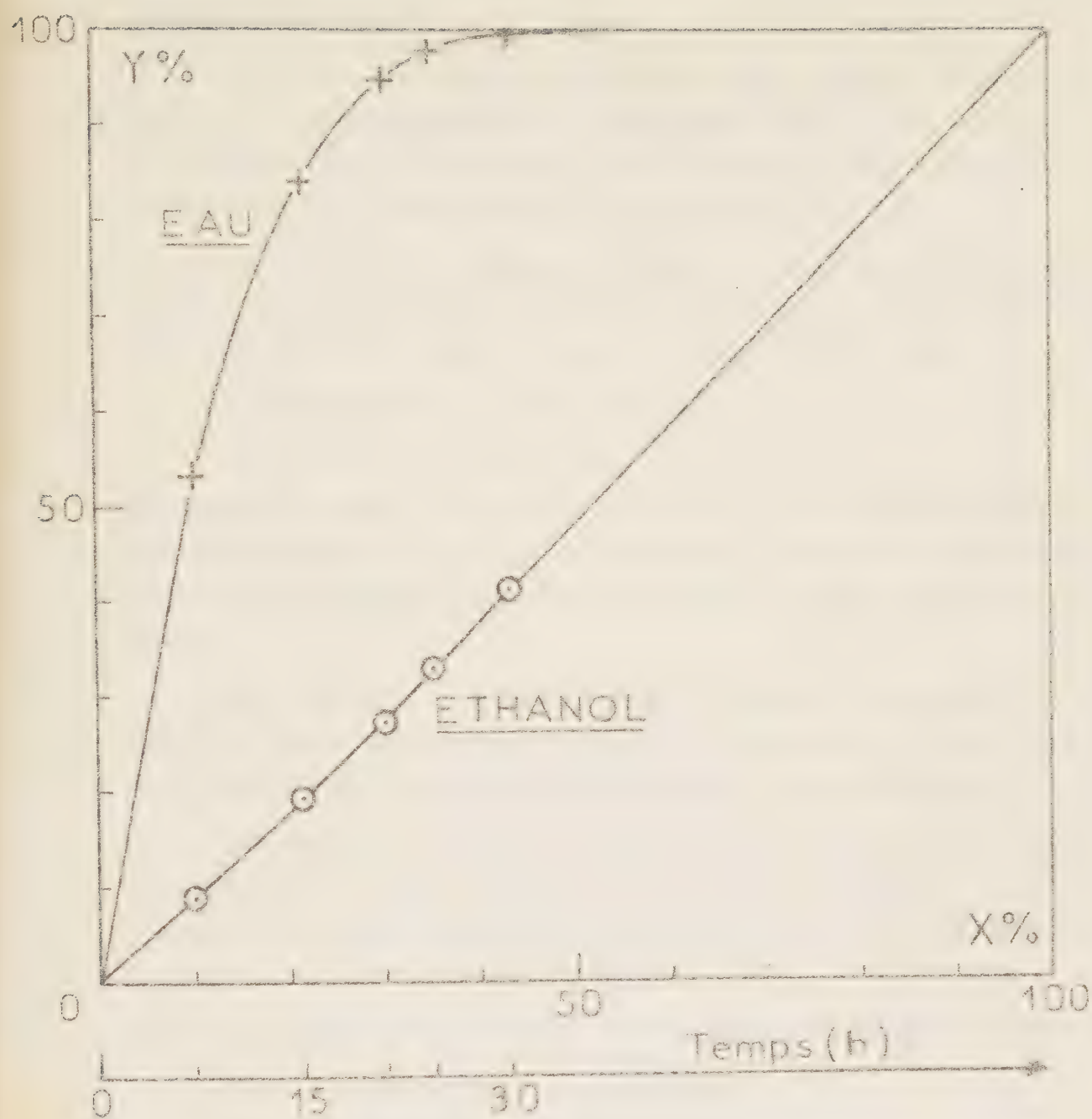


Fig. 12

Pervaporation du mélange: eau (4 ml) - éthanol (96 ml)

Membrane: PTFE-PV₄P e=50μ G=195%

Température: 60°C

Dépense d'énergie *

Le fractionnement par pervaporation nécessite une rectification complémentaire du pervaporat afin de l'amener à la composition de l'azéotrope et à le recycler. Le principe de la méthode est schématisé sur la figure 13.

Les calculs de dépense d'énergie effectués à partir des données de l'essai en laboratoire précédemment décrit aboutissent aux résultats suivant ,pour un kg d'éthanol pur:

- pervaporation : 199 Kcal/kg
- distillation** : 663 Kcal/kg

La dépense totale d'énergie est donc de 862 Kcal/kg; comparée aux 800 Kcal/kg de la méthode classique, elle est trop importante pour envisager une production industrielle par pervaporation.

On remarquera cependant que la dépense principale est due à la distillation de la fraction pervaporée; il peut donc être avantageux d'envisager deux étages de pervaporation.

Le schéma de principe, fondé sur la rectification d'un mélange de même composition que le premier pervaporat et poursuivi jusqu'à l'obtention d'un mélange de composition azéotrope, est présenté sur la figure 14.

Cette technique nécessiterait les dépenses d'énergie suivantes:

- 1ère pervaporation : 199 Kcal/kg
- 2ème pervaporation : 106 Kcal/kg
- distillation : 264 Kcal/kg.

La dépense totale atteint cette fois 569 Kcal/kg. Mais, si du point de vue énergétique la multiplication des étages de pervaporation apparaît rentable, il est certain qu'il n'en est pas de même sur le plan des investissements et des frais de fonctionnement d'une unité industrielle.

* Une partie des calculs présentés ont été effectués en collaboration avec le Service de Génie Chimique de la Société RHONE-POULENC.

** Taux de reflux = 1,5 reflux minimum. Dans cette hypothèse la colonne comporte 40 plateaux théoriques.

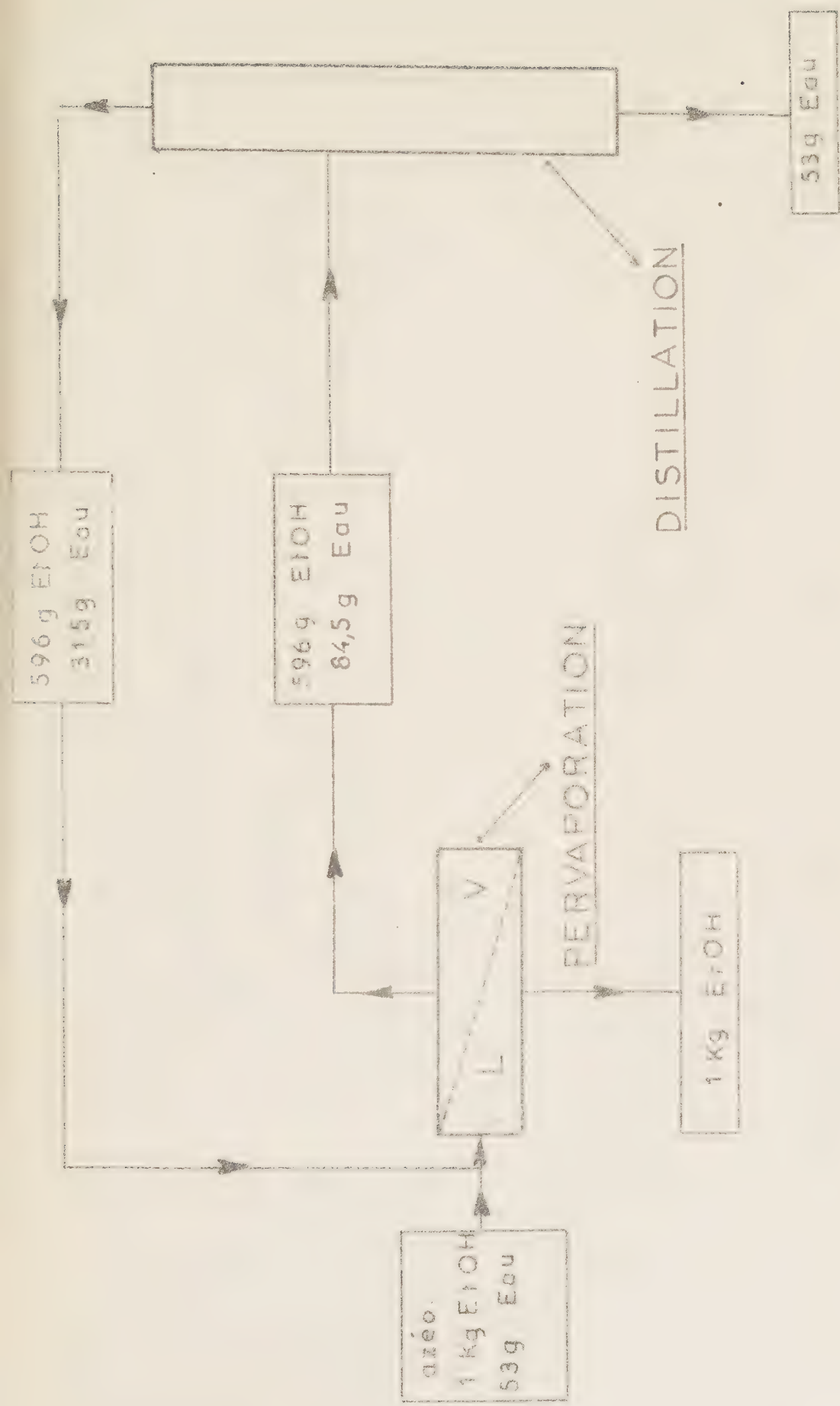


Fig. 13

-Schéma de principe de la séparation eau-éthanol par pervaporation

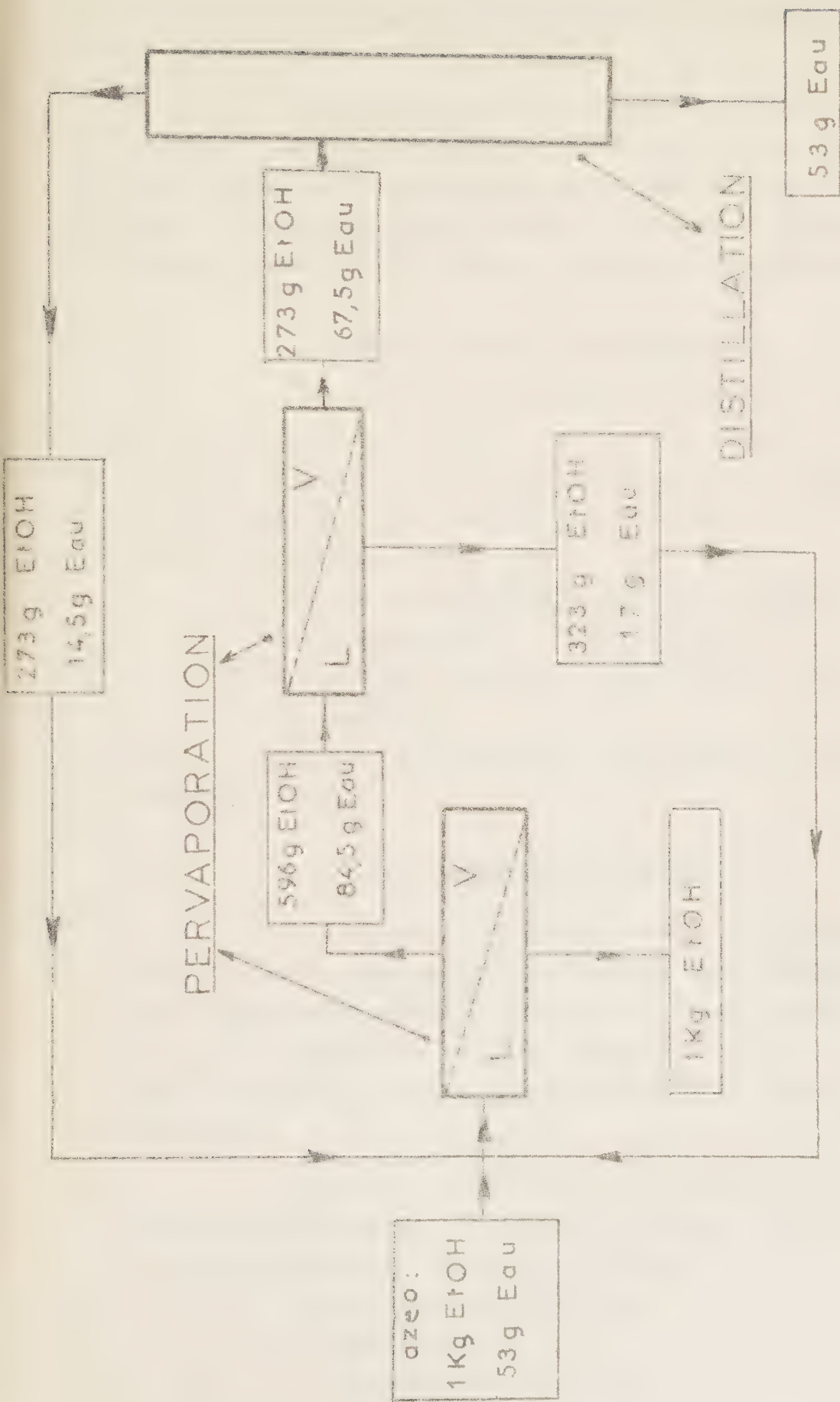


Fig. 14 - Schéma de principe de la séparation eau-éthanol par utilisation de 2 étages de pervaporation.

2.2. - Obtention d'acétate de méthyle à partir de de son mélange avec le méthanol.

Contrairement à la déshydratation des alcools, le procédé de pervaporation n'a jamais été utilisé pour fractionner le mélange méthanol-acétate de méthyle; ce dernier présentant un azéotrope (81% en poids d'acétate de méthyle), les méthodes classiques ne donnent pas entière satisfaction.

2.2.1. - Essai de pervaporation.

La séparation complète par pervaporation d'une solution constituée de 80 ml d'acétate de méthyle et 20 ml de méthanol a été réalisée à 25°C à travers une membrane PTFE-PVP (e = 50 microns, G = 65%) de surface utile 20 cm². Après 15 heures, on obtient (fig. 15):

- 20 ml de méthanol + 34 ml d'acétate de méthyle (pervaporat)
- 46 ml d'acétate de méthyle (fraction non pervaporée).

ce qui correspond à un rendement de 56% et une production annuelle de 10 T/m².

2.2.2. - Dépense d'énergie.*

Le mélange industriel à séparer contient en général 32 % d'acétate de méthyle; le procédé par pervaporation devra donc comporter une étape préalable de distillation pour l'amener à la composition de l'azéotrope voisine de celle utilisée dans nos essais de pervaporation (82,5% en poids d'acétate de méthyle).

Dans ces conditions, le schéma de principe, fondé sur les résultats de l'essai précédemment décrit, est présenté sur la figure 16. Le bilan d'énergie s'établit ainsi:

- première distillation: 656 Kcal / kg
- pervaporation : 255 Kcal / kg
- deuxième distillation: 365 Kcal / kg

* Calcul effectué en collaboration avec le service Génie Chimique de la Société RHONE-POULENC

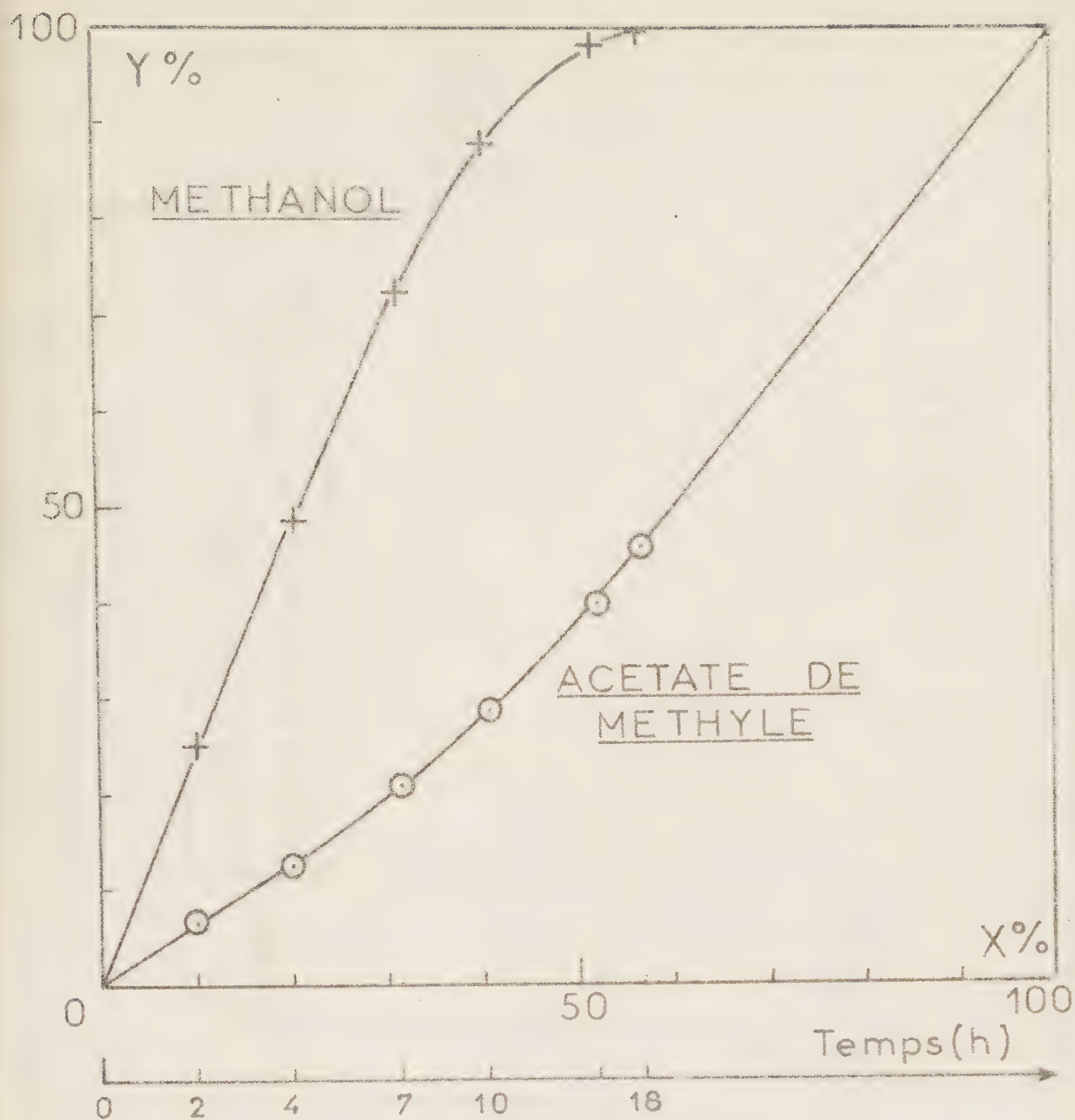


Fig. 15

Pervaporation du mélange méthanol(20ml)-acétate de méthyle(80ml)

Membrane:PTFE-PVP $e=50\mu$ $G=65\%$

Température:25°C

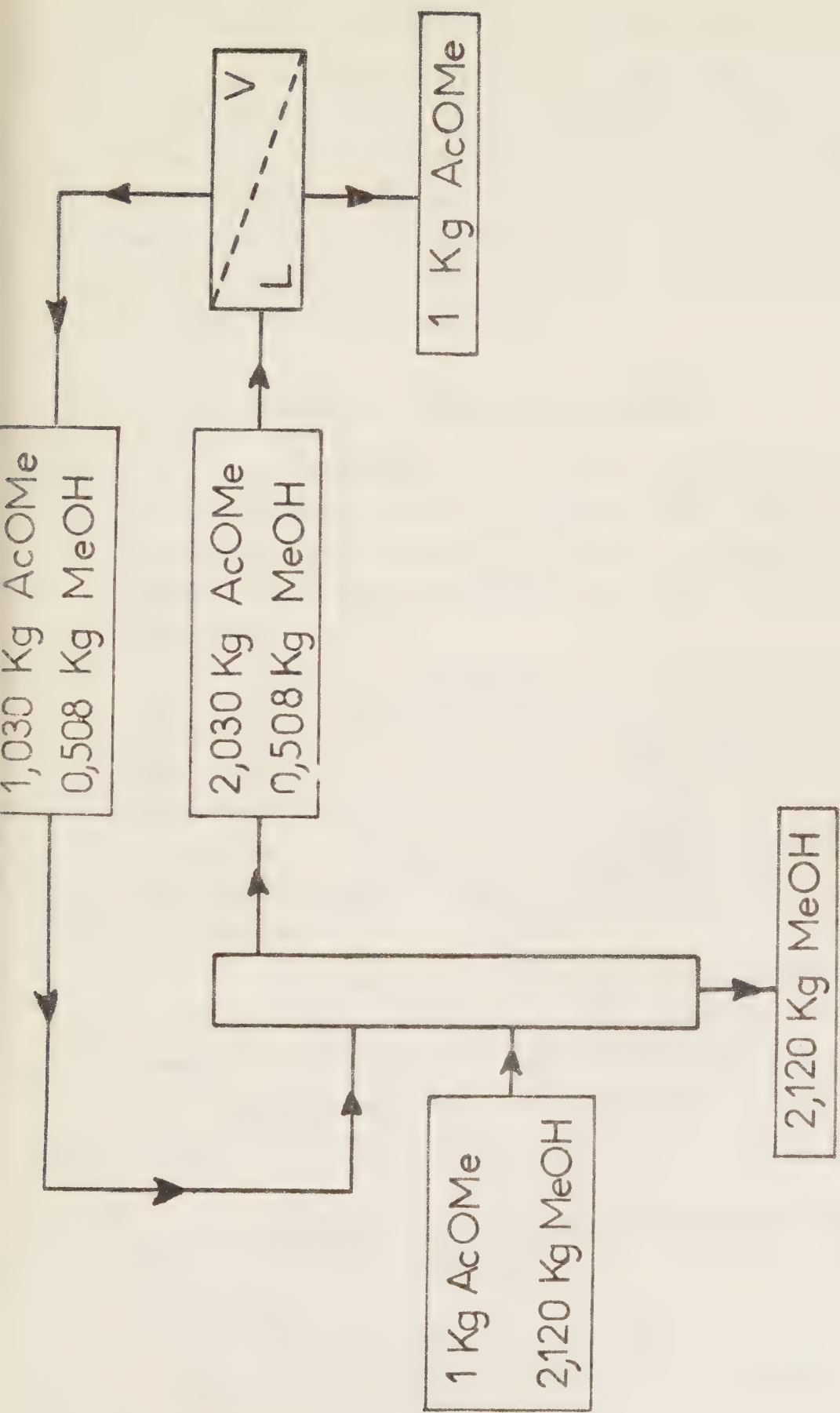


Fig. 16

SEPARATION METHANOL - ACETATE DE METHYLE PAR
PERVAPORATION

Soit un total de 1276 Kcal / kg nettement inférieur aux 2900 Kcal / kg nécessaires dans le procédé actuellement utilisé.

La condition première posée par la mise en application industrielle de la pervaporation se trouve donc remplie, et on peut envisager d'améliorer le fractionnement en utilisant les résultats de l'étude de l'influence des divers paramètres présentée dans la quatrième partie. Ainsi quelques perfectionnements ont déjà pu être apportés à l'échelle du laboratoire et nous les présentons ci-dessous.

2.2.3. - Choix de la membrane.

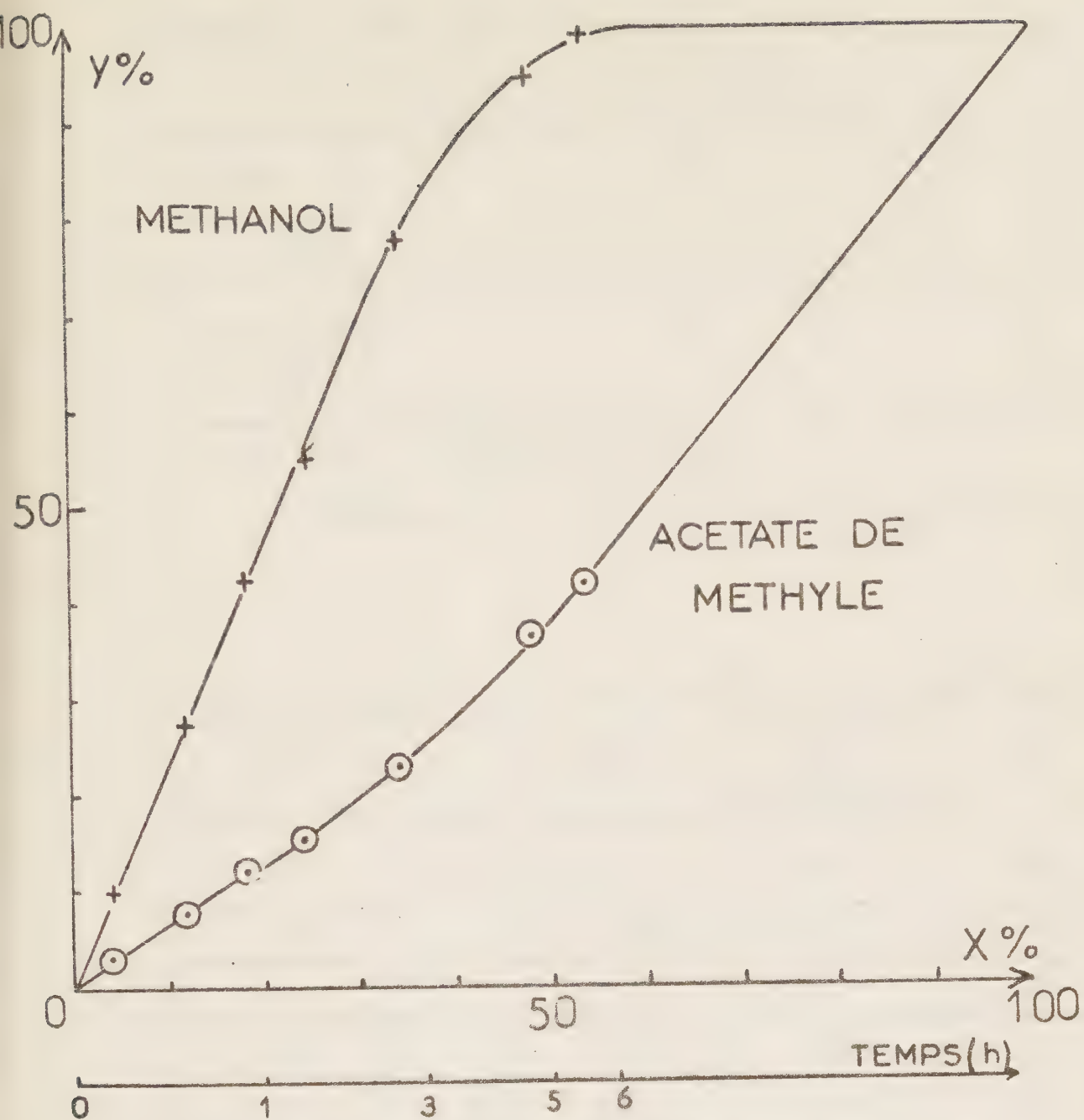
L'influence sur la pervaporation de l'épaisseur et du taux de greffage de la membrane nous montrera qu'il est très avantageux de déterminer la valeur de ces paramètres soigneusement afin d'améliorer la productivité et le rendement du fractionnement.

Ainsi il est possible d'augmenter la vitesse de façon considérable sans changer la sélectivité, en utilisant une membrane asymétrique (fig. 17). La comparaison des résultats représentés sur les figures 15 et 17 montre qu'avec cette dernière membrane, un fractionnement aussi efficace est réalisé en trois fois moins de temps; la production annuelle serait alors de $24 \text{ T} / \text{m}^2$.

De même, en choisissant convenablement le taux et les conditions de greffage, il est possible d'accroître la vitesse et la sélectivité, comme l'indiquent les résultats obtenus à partir d'un mélange contenant 80% en poids d'acétate de méthyle⁽⁴⁶⁾. (tabl. 13).

2.2.4. - Choix de la composition du mélange à pervaporer.

L'examen des dépenses d'énergie fait apparaître, comme dans le cas de la déshydratation de l'éthanol, l'intérêt



PERVAPORATION MEOH (20 ml) - AC. METHYLE (80 ml)

TEMPERATURE : 20°C.

MEMBRANE : PTFE-PVP asymétrique $G \approx 74\%$
 (3μ dense + 12μ poreux)

Fig.17

Membranes	$\frac{Q}{l/h.m^2}$	α
PTFE - PV ₄ P G = 250 % e = 17 μ	2,25	1,3
PTFE - PVP G = 93% e = 3 μ dense + 12 μ poreux	5,5	1,9

Température de pervaporation: 20°C

Tableau 14: Pervaporation d'un mélange Méthanol(68g)-
Acétate de méthyle (32g)

Membranes PTFE-PVP G (%)	Q kg/h.m ²	% de MeOH (poids) dans le pervaporat	α
34 (1)	0,41	53,2	4,25
56 (1)	0,55	52,7	4,20
66 (1)	1,10	53,2	4,25
92 (1)	1,24	54,8	4,40
150 (2)	2,3	51,5	4,10

Tableau 13 : (réf.46)

Parvaporation d'un mélange Méthanol(20g)-Acétate de
méthyle(80g)

température de pervaporation: 25°C

- (1) Membranes préparées dans la pyridine
(50% VP dans milieu réactionnel
I = 380 rads/mn θ = 21°C)
- (2) Membrane préparée dans le benzène
(40 % VP dans milieu réactionnel
I = 380 rads/mn θ = 50°C)

qu'il y aurait à supprimer une étape de distillation.

Nous avons donc fait des essais à partir de mélanges à 32% en poids d'acétate de méthyle (tabl. 14). La sélectivité n'excédant pas la valeur 2, il semble peu probable que la pervaporation puisse entrer en compétition avec la première distillation.

2.2.5. - Choix des conditions opératoires.

Un des problèmes posés par l'utilisation industrielle de la pervaporation est celui de la récupération des vapeurs dans le compartiment aval de la cellule, en vue de leur transport dans des conditions déterminées, au niveau de la colonne à distiller correspondant à leur composition.

La solution la plus économique consiste à condenser le pervaporat dans une enceinte refroidie par une circulation d'eau industrielle (température de 16°C environ). Or les essais effectués en laboratoire indiquent que, dans ces conditions, la vitesse et la sélectivité diminuent très sensiblement (tabl. 15). La différence de potentiel chimique existant alors entre les faces aval et amont de la membrane ne semble pas suffisante, même lorsque l'on élève la température de la cellule.

Il apparaît donc préférable de faire appel à un autre moyen de condensation, et on peut par exemple envisager une compression des vapeurs. Le principe consisterait à maintenir, par pompage discontinu, une dépression suffisante dans le compartiment aval, les vapeurs à la sortie de la pompe étant récupérées dans une enceinte close; l'augmentation progressive de la pression de vapeur provoquerait rapidement la condensation.

2.2.6. - Pureté de l'acétate de méthyle.

Comme nous l'avons déjà remarqué dans d'autres cas, la purification ultime de la fraction non pervaporée est possible, mais elle s'effectue au détriment du rendement. Les résultats relatifs à l'acétate de méthyle sont présentés sur le tableau 16. On note que la pervaporation permet d'obtenir de

$\theta(^{\circ}\text{C})$ cellule	$\theta(^{\circ}\text{C})$ condensation du pervaporat	Pression de la partie aval	Q (l/h.m ²)	% MeOH (vol.) dans le per- vaporat.
38°C	16°C	≈ 160 mmHg	3	28 %
38°C	air liquide	$\approx 10^{-1}$ mmHg	7,8	41 %
20°C	"	"	7,0	46,5 %

Tableau 15 : Influence de la pression en aval de la membrane.

-Membrane PTFE - PVP asymétrique: 3 μ dense + 12 μ poreux
 taux de greffage : 74 %
 Méthanol(20 ml)- Acétate de méthyle (80 ml).

Temps de pervaporation	Rendement en AcMe	Pureté
5 h.	58 %	2,5 % (poids) de méthanol
6 h.	38 %	identique à celle du réactif FLUKA "purum"
>6 h.	<38 %	indice de réfraction inférieur à l'indice du réactif FLUKA "purum"

Tableau 16 : Pureté de l'acétate de méthyle récupéré.

- Mélange Méthanol(20g)-Acétate de méthyle(80g)
- Membrane PTFE-PVP 74 % greffage, 3 μ dense + 12 μ poreux
surface 20 cm²
- température: 25°C.

l'acétate de méthyle de pureté supérieure à celle d'un produit commercial qui est déjà lui-même d'excellente qualité (produit FLUKA "purum").

2.2.7. - Conclusion.

L'influence sur les résultats de la pervaporation de quelques paramètres nous a montré que des conditions optimales pouvaient être assez facilement déterminées. Cependant, il reste à répondre à d'autres questions comme:

- la réalisation de membranes du type PTFE-PVP ou PTFE-PV₄P peut-elle être faite à un prix de revient raisonnable?
- la durée de fonctionnement des membranes sera-t-elle aussi longue que celle déterminée dans le cas du mélange eau-DMA?
- les problèmes de colmatage se poseront-ils avec autant d'acuité que dans le cas des autres procédés de fractionnement qui utilisent des membranes?

QUATRIEME PARTIE

INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LES RESULTATS
DE PERVAPORATION - MECANISME DE LA PERVAPORATION.

Les résultats qui viennent d'être exposés, montrent que le procédé de pervaporation permet le fractionnement satisfaisant de nombreux mélanges, sans que des conditions de meilleur fonctionnement aient été recherchées. A ce stade, nous avons pensé qu'une amélioration du procédé pouvait être obtenue en modifiant la valeur de paramètres comme la température et la pression, ou comme l'épaisseur et le taux de greffage de la membrane. L'examen de l'influence de ces facteurs sur les résultats de pervaporation devait nous permettre, en outre, de préciser le mécanisme du transfert.

1.- INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LES RESULTATS DE PER- VAPORATION.

1.1. - Température

Des essais de pervaporation de mélanges de liquides organiques ont été effectués à travers des membranes de PTFE-PVP et de PTFE-PV₄P à différentes températures.

On observe que la relation liant la vitesse de transfert à la température peut toujours s'exprimer par une loi d'Arrhénius classique:

$$Q = Q_0 e^{-\frac{E_Q}{RT}} \quad (26)$$

Cette loi est vérifiée pour les liquides purs et pour les mélanges; les énergies d'activation E_Q sont faibles, elles se situent, dans la plupart des cas, entre 3 et 5 Kcal/mole ce qui est en accord avec les vitesses relativement élevées observées à température ordinaire (tabl.17).

D'une manière générale, la sélectivité diminue légèrement lorsqu'on élève la température.

Ces résultats concordent avec ceux obtenus dans des études antérieures (cf.tabl.2) et ils peuvent être expliqués si l'on se réfère à un mécanisme diffusionnel par sauts (partie 1-par.1): sous l'effet d'une élévation de la température, la fréquence et l'amplitude des mouvements des segments macromoléculaires sont favorisées. A haute température, les sauts diffusionnels sont donc plus fréquents et la vitesse de pervaporation augmente. D'autre part, les pièges étant de plus grande taille, le fractionnement sera moins efficace.

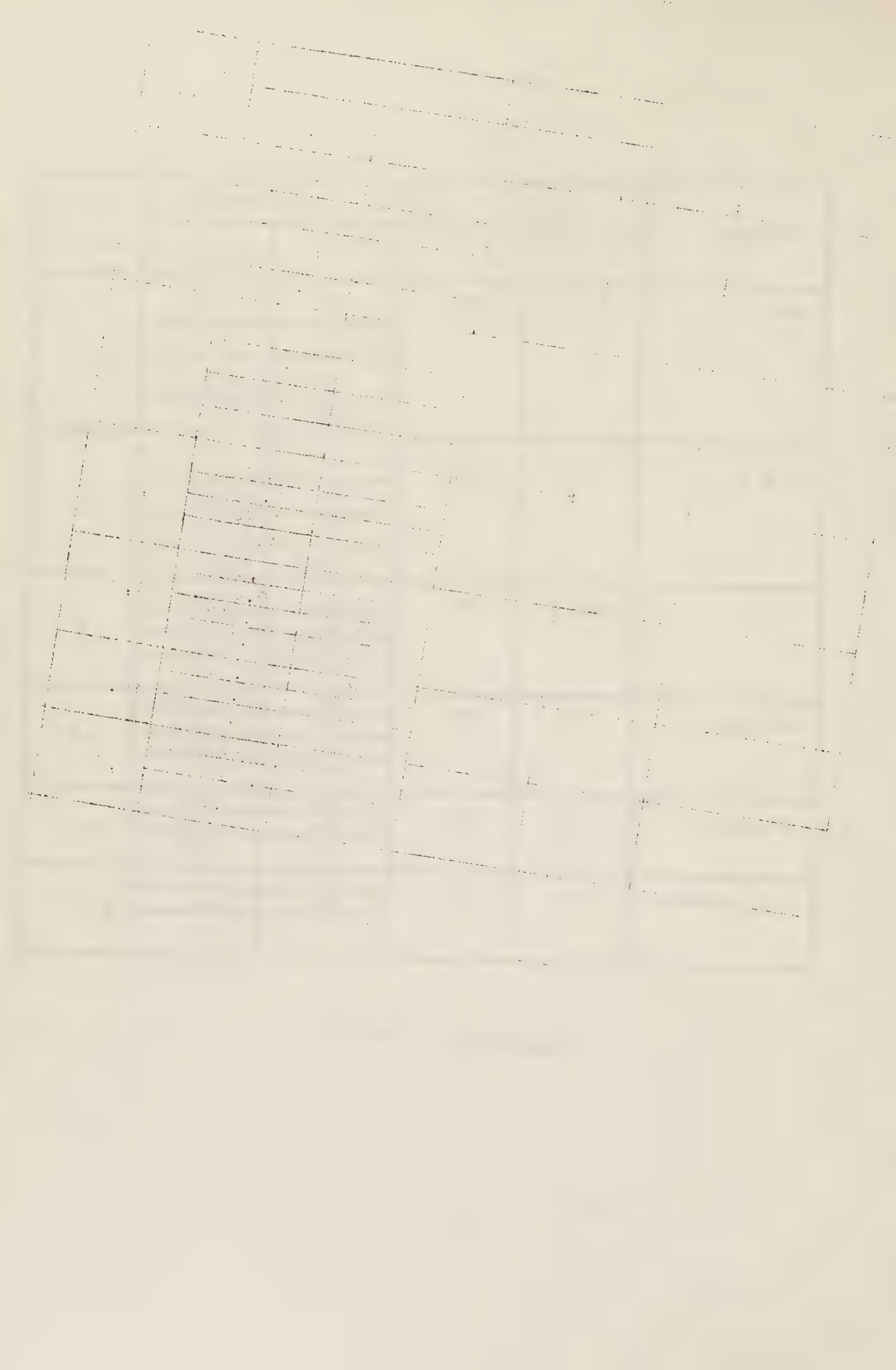
Sur le plan pratique, la diminution de la sélectivité étant faible et l'augmentation de la vitesse importante, il semble très avantageux de choisir la température la plus élevée

Mélange			Membrane e=50μ		Pervaporation			E _Q kcal/mole
A	B	x _A (% vol)	Nature PTFE -	G%	θ (°C)	Q l/h.m ²	α	
Chloroforme pentane		50	PV ₄ P	232	20	0,20	4,3	3,5
					30	0,45	4,3	
					40	0,51	5,0	
Eau	DMF	50	PV ₄ P	200	20	0,45	45	4,3
					55	1,00	45	
			PVP	65	20	0,37	21	5,1
					55	0,95	21	
Eau	DMA	70	PV ₄ P	200	20	0,49	∞	4,6
					60	1,45	∞	
					85	1,60	∞	
			PVP	65	20	0,27	200	9,5
					55	1,57	200	
		16,3	PV ₄ P	200	20	0,06	24	12,6
					40	0,25	18	
					64	0,79	15	
Eau	dioxanne	30	PVP	65	20	0,44	12	4,4
					55	1,00	10	
		17,6	PVP	38	23	0,33	25	4,9
					40	0,65	22	
					61	1,09	18	
					75	1,23	17	
Eau	éthanol	3,5	PV ₄ P	210	20	0,85	6,6	4,2
					60	2,07	6,6	
Eau	sulfolane	4,0	PV ₄ P	200	20	0,28	250	4,0
					60	0,65	250	

Tableau 17 : Influence de la température sur les résultats de pervaporation.

Composé	Membrane $e=50\mu$		Pervaporation		E_Q kcal/ mole
	PTFE-	G %	$\theta, ^\circ\text{C}$	Q l/h.m ²	
Eau	PV ₄ P	200	21,5	0,29	2,9
			41	0,38	
			61,5	0,59	
			83,0	0,70	
D M A	PV ₄ P	200	20	0,38	5,7
			40	0,72	
			60	1,26	
			81,5	2,00	
Eau	PVP	38	20	0,56	4,6
			44	1,00	
			65	1,70	
			80	1,97	
Dioxanne	PVP	38	20	0,045	4,9
			40	0,075	
			62	0,012	
			80,5	0,18	
Propanol	PVP	38	20	0,42	10,7
			39	0,98	
			54	1,50	
Chloroforme	PVP	38	20	1,8	3,3
			33	2,2	
			51	3,1	

Tableau 17: (suite)



possible, compatible néanmoins avec la stabilité de la membrane et des composés à séparer. Le PTFE se révèle, à ce point de vue, un bon support; sa tenue thermique est supérieure à celle des films d'élastonères ou de polyéthylène.

1.2. - Pression.

1.2.1. - Pression exercée sur le mélange liquide.

En maintenant constants les autres paramètres, nous avons étudié l'influence de la pression exercée sur la charge liquide dans le cas du système eau/DMF/PTFE-PV₄P (tabl. 18). Des variations de 1 à 10 atmosphères n'ont aucun effet sur la sélectivité, mais la vitesse diminue très sensiblement.

Ce résultat est en accord avec les observations de divers auteurs (25, 32, 47) et peut s'expliquer en considérant que le transfert est régi par un mécanisme diffusionnel. Si l'augmentation de la pression exercée sur un liquide provoque une augmentation de l'activité des constituants, qui doit se traduire par une élévation de leur solubilité dans la membrane, elle peut aussi avoir pour effet d'accroître l'énergie d'activation du processus de diffusion (47). En effet, cette grandeur correspond à l'énergie qui est nécessaire pour rompre les interactions du type polymère-polymère, et créer ainsi entre les chaînes un espace suffisant pour permettre à une molécule diffusante d'y prendre place. On conçoit donc que toute augmentation de pression a pour conséquence d'accroître la densité du polymère, c'est à dire les forces de cohésion qui existent entre les segments macromoléculaires. Dans ces conditions, il est logique d'admettre une diminution de la vitesse. Ceci peut également entraîner une augmentation de la sélectivité, ainsi que l'on peut d'ailleurs l'observer dans le cas du système acétone/eau/polypropylène étudié par FEATHERSTONE & COX (25).

1.2.2. - Pression dans le compartiment aval.

L'influence de la pression dans le compartiment aval a été examinée par deux moyens différents.



Pression amont (atm.)	1	5	10
Q l/h.m ²	0,37	0,28	0,24
α	16	16	16

Tableau 18 : Influence de la pression amont sur les résultats de pervaporation.

Système: Eau/DMF/PTFE-PV₄P

Température: 20°C

Pression aval: 10⁻² mmHg

Membrane: G = 219% e = 50μ

Composition du mélange:équivolumique.

Pression aval	1 Atm. (circulation d'azote)	10 ⁻¹ mm Hg.
Q l/h.m ²	3,7	4,2
composition du pervaporat CHCl ₃ (% vol.)	75	82

Tableau 19 : Influence du mode d'évacuation du pervaporat sur les résultats de pervaporation.

Système CHCl₃/Cyclohexane/PVP-PDAA.

Température : 25°C

Composition du mélange: 60% en vol.de CHCl₃

Le premier consiste à maintenir dans ce compartiment la pression atmosphérique, et à provoquer l'évacuation du pervaporat en balayant la membrane avec un courant d'azote (tabl. 19).

On peut également laisser évoluer la pression en aval jusqu'à atteindre la valeur de la tension de vapeur saturante du pervaporat à la température choisie (tabl. 15).

Des diminutions de la vitesse et de la sélectivité sont constatées dans les deux exemples présentés. Pour le premier, cependant, elles sont faibles, et nous ne pensons pas qu'elles soient significatives. En effet, la présence d'un support réduit l'efficacité du balayage de la surface de la membrane, et il doit s'établir un gradient de concentration à l'intérieur même du disque fritté.

Au contraire, l'abaissement de la vitesse dans la seconde expérience s'explique très bien en considérant que la concentration dans la membrane à l'interface avec la vapeur est nulle lorsqu'une forte dépression est maintenue dans l'enceinte, et que cela n'est plus vrai lorsque la tension de vapeur du pervaporat devient importante. Dans ces conditions, la vitesse étant fonction du gradient de concentration à travers toute l'épaisseur de la membrane, elle diminue.

M. KUCHARSKI (26) & Mc CALL (48) ont montré effectivement que dès que la pression dans le compartiment aval devenait voisine de la tension de vapeur du pervaporat, la vitesse de transfert diminuait.

Pour la sélectivité, on peut s'attendre à une diminution ou à une augmentation (21) selon la volatilité des constituants à pervaporer.

En conclusion, on retiendra que la pression exercée sur le liquide ne favorise pas le fractionnement par pervaporation, et que tant que la tension de vapeur du pervaporat est nettement plus importante que la pression à laquelle est maintenu le compartiment aval, la séparation s'effectue dans les mêmes conditions. L'augmentation de cette pression pourra, dans

certain cas, accroître la sélectivité mais diminuera toujours la vitesse.

1.3. - Agitation. Phénomène de couche limite.

Dans tous les procédés de transfert sélectif à travers des membranes, du fait même de l'existence d'une sélectivité, la concentration du composé préférentiellement transféré diminue dans les couches liquides (ou vapeurs) en contact avec la face amont de la paroi polymère. La présence de cette couche limite a une importance capitale en hyperfiltration (polarisation de concentration) ⁽⁴⁹⁾.

Les résultats présentés sur le tableau 20 indiquent bien l'existence d'un tel phénomène en pervaporation.

A. VAN HAUTE & HENDERYCKS ⁽⁵⁰⁾ ont montré par ailleurs que la vitesse de pervaporation de l'eau pure était proportionnelle à la vitesse de circulation du gaz, lorsqu'un procédé de balayage était choisi pour évacuer le pervaporat. Cette linéarité est observée jusqu'à l'obtention d'une valeur optimale au delà de laquelle la vitesse ne varie plus. Ceci pourrait expliquer la faible efficacité du balayage observée en présence d'un disque poreux supportant la membrane (tabl. 19).

2. - FACTEURS CARACTERISTIQUES DE LA MEMBRANE.

2.1. - Epaisseur de la membrane. Structure des films de PTFE.

L'étude la plus complète de l'influence de l'épaisseur de la membrane a été effectuée par BINNING & Coll. ⁽³²⁾. Ces auteurs montrent que la vitesse de pervaporation est inversement proportionnelle à l'épaisseur et que la sélectivité n'en dépend pas. Ces résultats ont été obtenus pour un mélange n-heptane/isooctane. Il semble en être de même pour quelques autres systèmes ^(14, 25).

Membranes	Mélanges	θ (°C)	agitation		sans agitation	
			Q (l/h.m ²)	α	Q (l/h.m ²)	α
PTFE-PV ₄ P G=222% e=50μ	EAU - DMF 30ml 70ml	20	0,34	16	0,225	10,5
"	EAU - DMF 50ml 50ml	25	0,53	19	0,37	16
PTFE-PVP G=65% e=50μ	"	20	0,58	24	0,37	22

Tableau 20 : Effet de l'agitation de la charge liquide sur les résultats de pervaporation.

Disposant de membranes préparées à partir de films de PTFE de différentes épaisseurs et de structures variées, nous avons examiné l'influence de ces facteurs sur les résultats de pervaporation. Le but principal était de se rendre compte si des films composés d'une fine couche dense déposée sur un support poreux pouvaient être avantageusement utilisés en pervaporation.

2.1.1. - Système eau/dioxanne/PTFE-PVP.

Nous avons sélectionné divers films PTFE-PVP greffés dans les mêmes conditions; les résultats de pervaporation du mélange eau/dioxanne équimolaire sont représentés sur le tableau 21 et sur la figure 18.

On observe en premier lieu, que la vitesse augmente très fortement lorsque l'on passe d'une épaisseur de 100 microns à une membrane asymétrique comportant une couche dense de 3 microns, alors que la sélectivité n'est que très légèrement diminuée. Ce résultat est d'une importance pratique capitale, et il nous a permis, en particulier, d'améliorer la productivité de la séparation méthanol/acétate de méthyle (partie 3 - §2.2.3.).

D'autre part, si l'on se reporte à la courbe représentant les variations de la vitesse en fonction de l'inverse de l'épaisseur (fig. 18), on constate que la texture initiale des films de PTFE n'est pas un facteur négligeable.

2.1.2. - Problème de la superposition de membranes.

La question se posait de savoir si la différence entre les résultats observés en utilisant des membranes préparées à partir de films obtenus par déroulage ou par enduction, était bien due à une texture différente, et non pas au fait que certains essais étaient réalisés avec une membrane constitué de plusieurs pellicules superposées.

Des expériences ont alors été effectuées dans les mêmes conditions pour les deux types de films et la même différence est observée (tabl. 22-fig. 19).

Membrane					Pervaporation	
n° d'essai	e* (μ)	l* (μ)	Nature du téflon	Taux de greffage (G (%))	Q (l/h.m²)	α
1	100	126	Soreflon déroulé	43	0,15	19
2	50	60	"	38	0,36	16
3	4x17	64	Dielectrix enduction	35	0,172	20
4	2x17	33	"	"	0,317	18
5	1x17	17	"	"	0,575	16
6	3μ dense + 12μ poreux		Soreflon 60 enduction	33	0,925	15
7	14μ poreux		"	25	1,255	6

e = épaisseur du film PTFE avant greffage

(*) l : épaisseur de la membrane dans le milieu.

-Nature de la membrane : PTFE - PVP

-Conditions de greffage: solvant : pyridine (50% vol.)

intensité d'irradiation

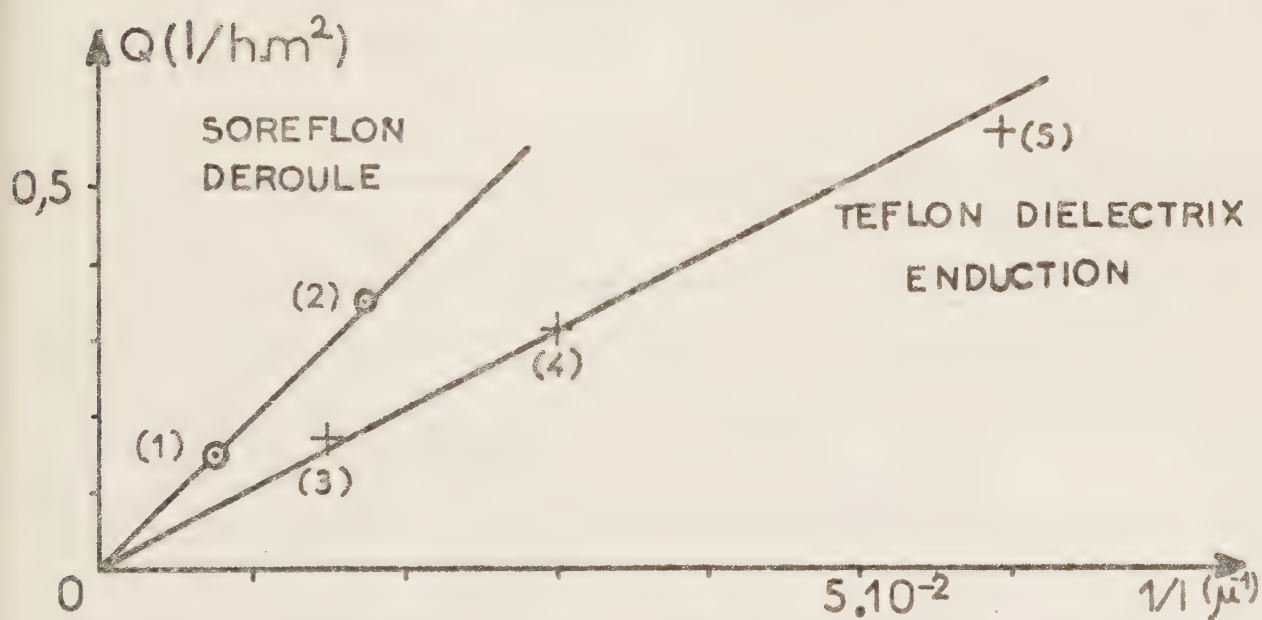
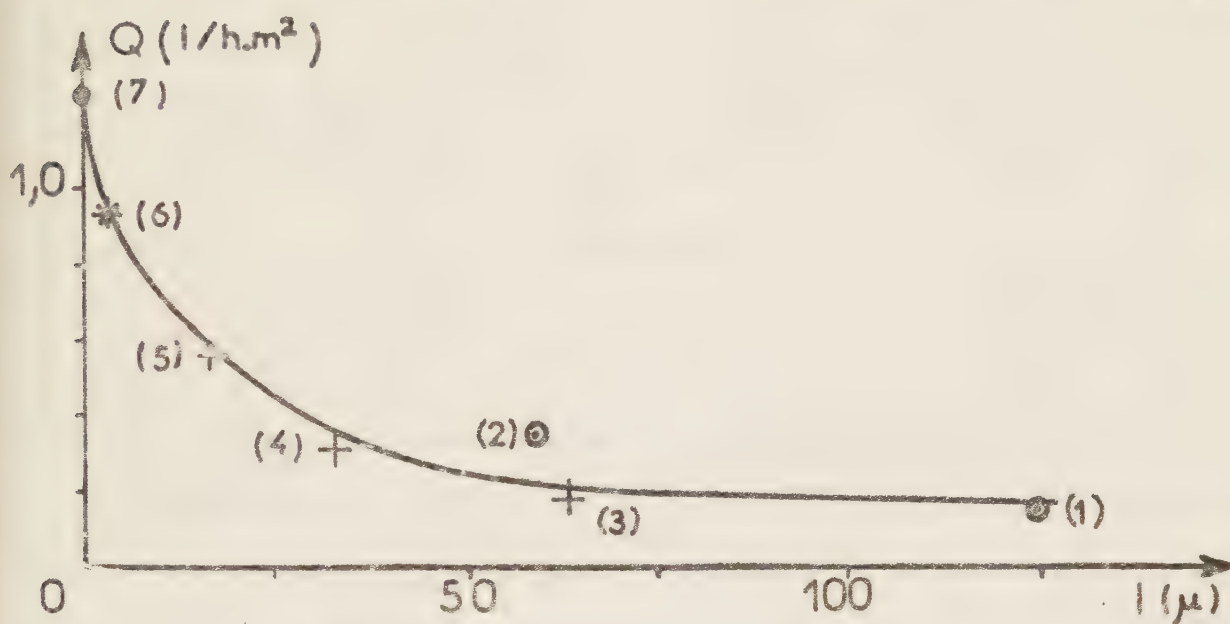
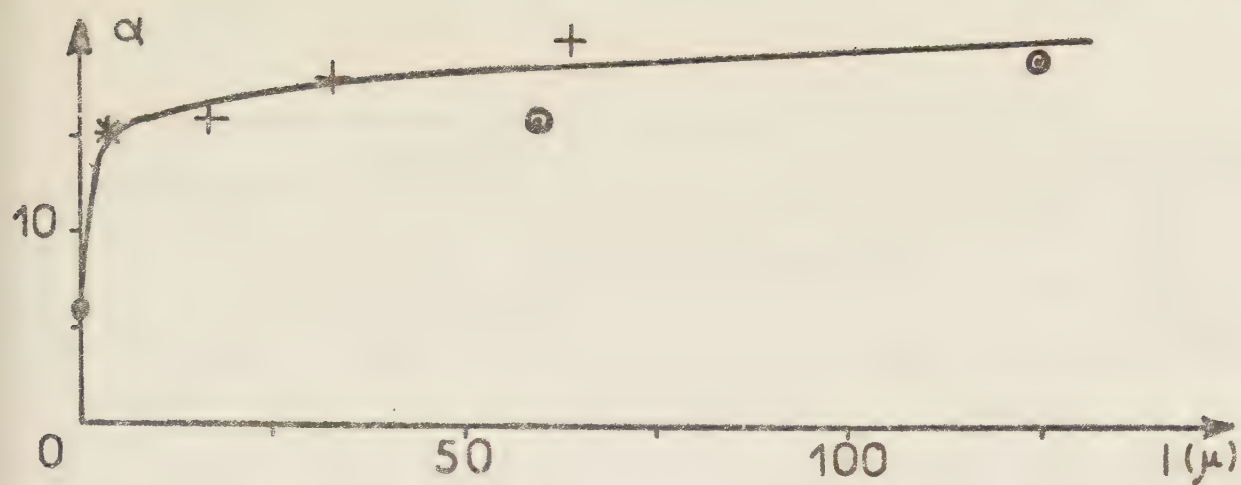
380 rads/mn

température: 50°C (sauf n°2:75°C)

-Température de pervaporation: 25°C

-Mélange: eau-dioxanne équimolaire

Tableau 21 : Influence de l'épaisseur sur les résultats de pervaporation.



Influence de l'épaisseur de la membrane et de la nature du PTFE sur les résultats de pervaporation

Fig 18

MEMBRANE					PERVAPORATION	
$e(\mu)$	$l(\mu)$	$\frac{1}{10^2 x \mu} - 1$	nature du téflon	$G(\%V_4^P)$	$Q_{l/h.m^2}$	concent. du perva- porat en DMF(% vol)
5 x 50	600	0,166	Soreflon déroulé	160	0,085	4
2 x 50	240	0,415	"	"	0,150	4
1 x 50	95	1,05	"	219	0,370	6
5 x 17	220	0,455	Téflon dié- lect. enduction	150	0,090	1
4 x 17	176	0,57	"	"	0,10	2
3 x 17	132	0,755	"	"	0,15	4

Tableau 22 : Influence de l'épaisseur sur les résultats de pervaporation.

- Membrane : PTFE - PV_4^P
- Mélange : eau-DMF équivolumique
- Température: 25°C

Membrane			Pervaporation	
$e(\mu)$	nature de grains de PTFE	G%	Q	α
12	allongés 0,20 x 0,35 μ	41	0,3	16
17	sphériques 0,20	35	0,57	16

Tableau 23 : Influence de la grosseur des grains de PTFE.

- Membrane : PTFE - PVP
- Mélange : eau-dioxanne équimoléculaire
- Température: 25°C.

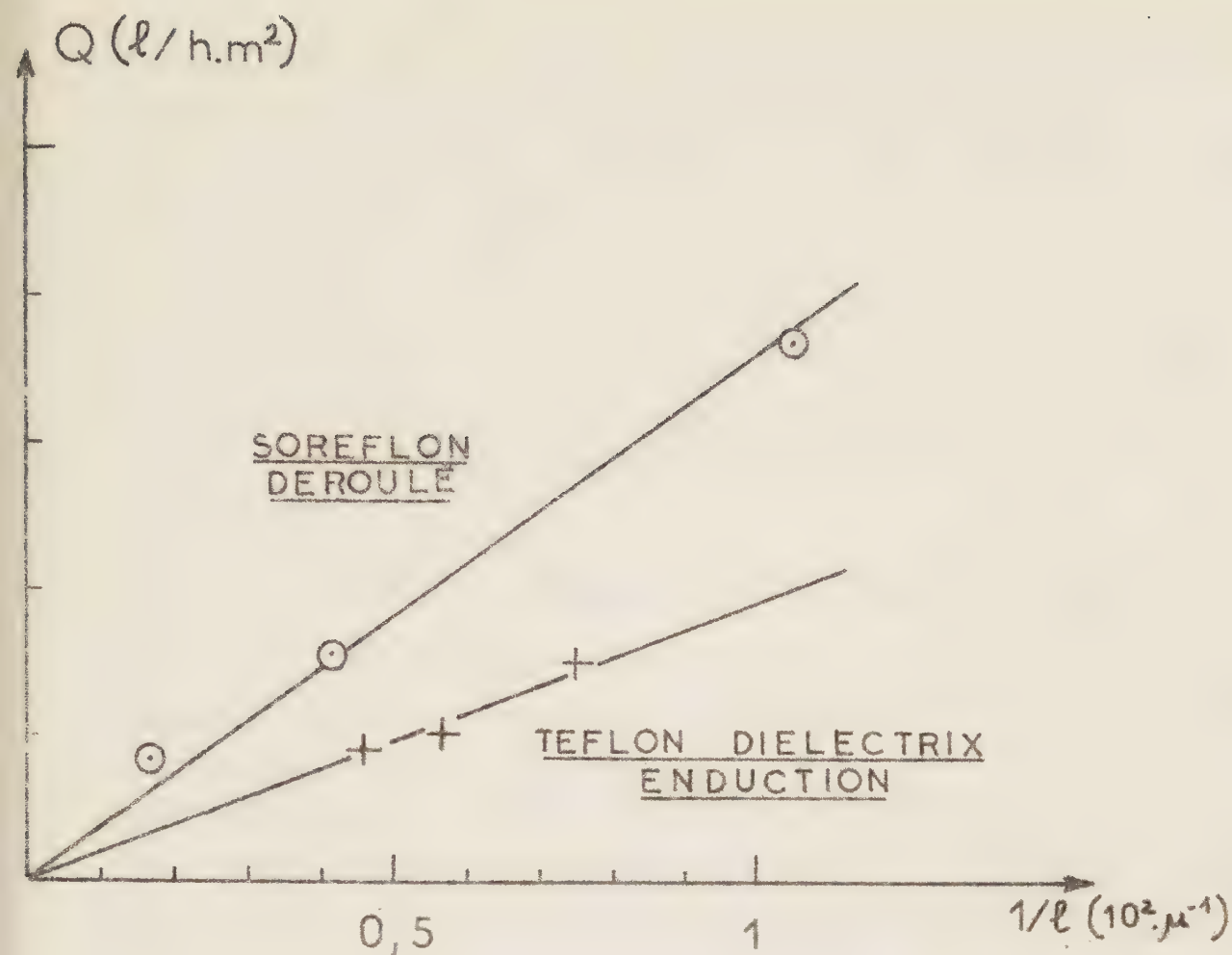


Fig. 19

Influence de l'épaisseur de la membrane et de la nature du PTFE sur la vitesse de pervaporation

Membranes PV₄F - PTFE $G \approx 150\%$

Mélange eau-N,N-diméthylformamide équimolaire

Température: 25°C

La vitesse de pervaporation ne semble donc pas être freinée notablement par l'obstacle que constitue la rupture des chemins diffusifs à l'interface des deux membranes. Ceci semble être une hypothèse raisonnable si l'on considère la difficulté qu'il y a à séparer, les unes des autres, les pellicules superposées après l'essai de pervaporation. En effet, si des soins particuliers ne sont pas apportés lors de cette opération, il peut se produire des déchirures. L'enchevêtrement des segments macromoléculaires responsable de la tenue mécanique semble donc être voisin de celui qui s'opère à l'interface de deux parois superposées.

2.1.3. - Rôle de la texture du film de PTFE.

Il apparaît alors comme acquis que la vitesse de pervaporation est d'autant plus importante que les grains du film initial de PTFE sont plus gros. En effet, les films de 50 et 100 microns d'épaisseur proviennent d'un cylindre préparé par frittage de grains de 30 microns, alors que les films d'épaisseur plus faible sont obtenus à partir d'une émulsion de grains d'environ 0,20 microns (téflon Diélectrix).

On a noté également que la forme des grains pouvait modifier la vitesse (tabl. 23).

Tous ces résultats peuvent paraître surprenants si l'on considère que vis-à-vis du greffage ces différents films ont un comportement analogue ⁽⁴²⁾. Ils vont cependant dans le sens des observations faites par S. MUNARI ⁽⁵¹⁾ en hyperfiltration. Cet auteur a montré en effet qu'en utilisant des membranes obtenues par greffage de styrène sur divers films de PTFE, le flux était d'autant plus important que les grains de PTFE étaient gros et sphériques, mais qu'au contraire, le taux de rejet de sel (expérience de dessalement de l'eau) demeurait inchangé.

2.1.4. - Résultats obtenus à l'aide de membranes asymétriques.

L'objectif principal de notre étude était d'apprécier

le bon fonctionnement en pervaporation des membranes asymétriques. Les essais présentés précédemment, et qui concernaient les mélanges méthanol-acétate de méthyle (fig. 17) et eau-dioxanne (tabl. 21) ont été étendus à d'autres systèmes (tabl. 24).

On constate dans tous les cas que, lorsque l'on passe d'une membrane d'épaisseur 50 microns à une membrane asymétrique, la vitesse est multipliée par un facteur qui varie selon les mélanges de 1,5 (eau-morpholine) à plus de 5 (eau-alcool), alors que la sélectivité reste constante ou diminue.

N'ayant à notre disposition que trois échantillons de membranes asymétriques, il n'a pas été possible d'étudier avec précision le rôle respectif des couches denses et poreuses. Quelques observations ont cependant pu être faites en plaçant alternativement la face dense et la face poreuse en contact avec la charge liquide (tabl. 25). Dans le cas du mélange eau-dioxanne, lorsque la couche dense est placée contre le liquide, la membrane asymétrique se comporte pratiquement comme si elle était entièrement poreuse; au contraire, si la partie dense est située du côté vapeur, la sélectivité est sensiblement la même que celle obtenue avec des membranes plus épaisses. Le comportement est totalement différent pour le mélange méthanol-acétate de méthyle, la position de la membrane n'ayant pratiquement aucun effet sur les résultats de pervaporation.

Ces observations permettent d'interpréter les résultats des essais présentés dans le tableau 24. Ceux-ci ont en effet été réalisés en plaçant la face dense de la membrane en contact avec le liquide, ce qui expliquerait que, dans certains cas, la sélectivité diminue fortement par rapport à la valeur obtenue avec les membranes d'épaisseur 50 microns.

2.2. - Influence du taux de greffage sur les résultats de pervaporation.

La modification des propriétés des films de polymère par greffage chimique ou radiochimique a été le sujet de

Mélange		Membranes denses 50μ				Membranes asymétriques 3μ dense + 12μ poreux		
A	B	x_A (% vol)	G%	Q l/h.m ²	α	G%	l/Q .m ²	α
EAU	ETHANOL	3,5 (azéct)	65	1,2	5,6	74	3,5	5,5
		"	"	2,0*	5,6*	"	11,5*	5,5*
EAU	DMF	30	65	0,22	13	74	1,1	10
		50	"	0,58	24	74	1,6	15
EAU	DIOXANNE	30	65	0,44	12	93	1,8	6
EAU	MORPHOLINE	30	116	0,2	44	93	0,33	19
CHCl ₃	PENTANE	50	51	0,5	6,7	74	1,5	6,7

Tableau 24 : Pervaporation à travers des membranes
asymétriques

- Membranes PTFE - PVP
- Température de la pervaporation: 20°C (*: 60°C)
- Position de la membrane: face dense côté
liquide.

membrane		Conditions opératoires	pervaporation	
e	G%	$\theta = 25^{\circ}\text{C}$	$\frac{Q}{(1/h.m^2)}$	α
14 μ poreux	25		1,25	6
3 μ dense 12 μ poreux	33	couche dense côté liquide	1,32	7
"	"	couche dense côté vapeur	0,925	15
17 μ dense	35		0,575	16

- Membrane PTFE-PVP
- Mélange eau-dioxanne équimolaire.

membrane		Conditions opératoires	pervaporation	
e	G%	$\theta = 25^{\circ}\text{C}$	$\frac{Q}{(1/h.m^2)}$	α
3 μ dense 12 μ poreux	33	couche dense côté liquide	6,2	2,6
"	"	couche dense côté vapeur	6,1	2,7

- Membrane PTVE - PVP
- Mélange méthanol(20ml)-acétate de méthyle (80ml)

Tableau 25 : Effets de la position de la membrane sur les résultats de pervaporation.

nombreux travaux depuis une dizaine d'années. Cependant, très peu de résultats concernent les effets du greffage sur le transfert à travers les membranes. Dans le domaine de la perméation gazeuse, R.Y. HUANG (52) & C.E. ROGERS (53, 54, 55) ont étudié des films de polyéthylène greffés de styrène. Des membranes de ce type ont été récemment utilisées en pervaporation pour la séparation d'hydrocarbures (16, 56). Enfin, S. MUNARI (51, 57) a utilisé en ultrafiltration des films de PTFE modifiés par greffage.

Les résultats des essais que nous avons effectués en collaboration avec G. MOREL sur les membranes PTFE-PV₄P sont représentés sur les figures 20, 21 et 22. Les films de PTFE ayant initialement une perméabilité nulle, il est logique de constater que la vitesse croît avec le taux de greffage. Il est cependant plus surprenant d'observer une décroissance de la vitesse lorsque la quantité de monomère polaire fixé dépasse une certaine limite, celle-ci étant fonction du mélange étudié, et également de l'épaisseur du film initial de PTFE.

Ce phénomène apparaît encore plus complexe du fait que la sélectivité demeure constante ou diminue légèrement au-delà de cette limite.

La diminution de la vitesse est d'autant plus significative qu'elle ne s'explique pas par une augmentation d'épaisseur de la membrane ou par une diminution de son taux de gonflement. Néanmoins, l'examen de l'évolution de ces deux paramètres en fonction du taux de greffage permet d'interpréter qualitativement les faits observés.

En effet, au-delà du taux de greffage correspondant au maximum de vitesse, l'épaisseur et le taux de gonflement des membranes augmentent moins rapidement (fig. 21) ou demeurent pratiquement constants (fig. 20). On peut concevoir que le greffage est accompagné initialement d'une extension du réseau formé par les chaînes de PTFE. Si l'on poursuit l'irradiation, la longueur et le nombre des segments PV₄P greffés augmentent; il est probable que l'on assiste alors à une ramification de ces segments, et on

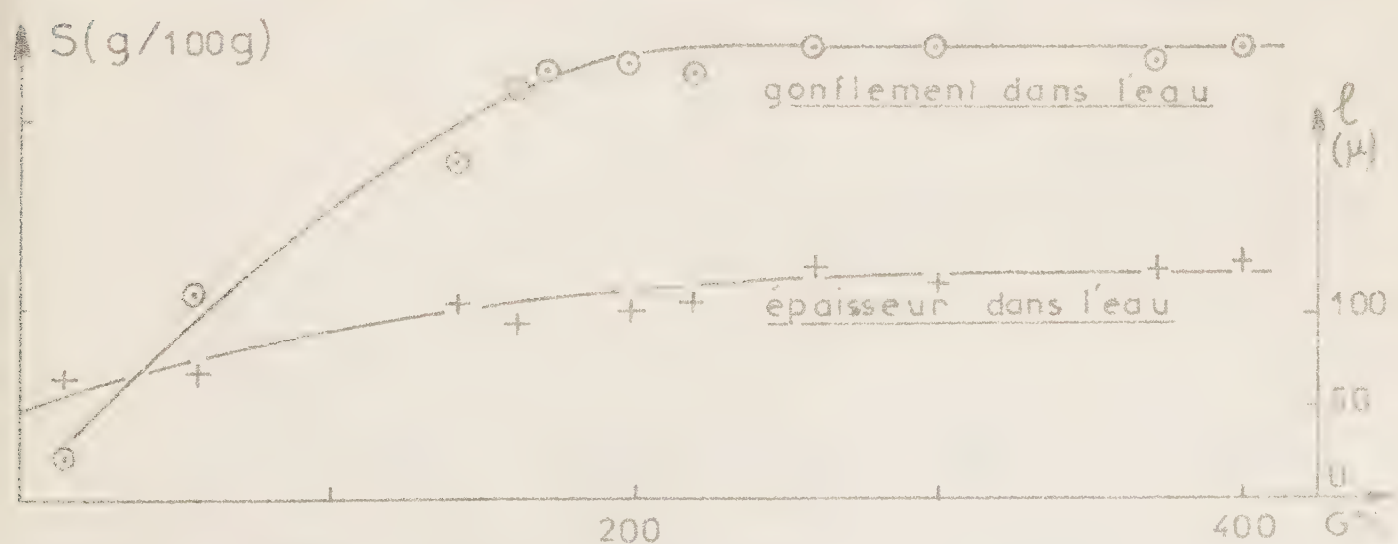
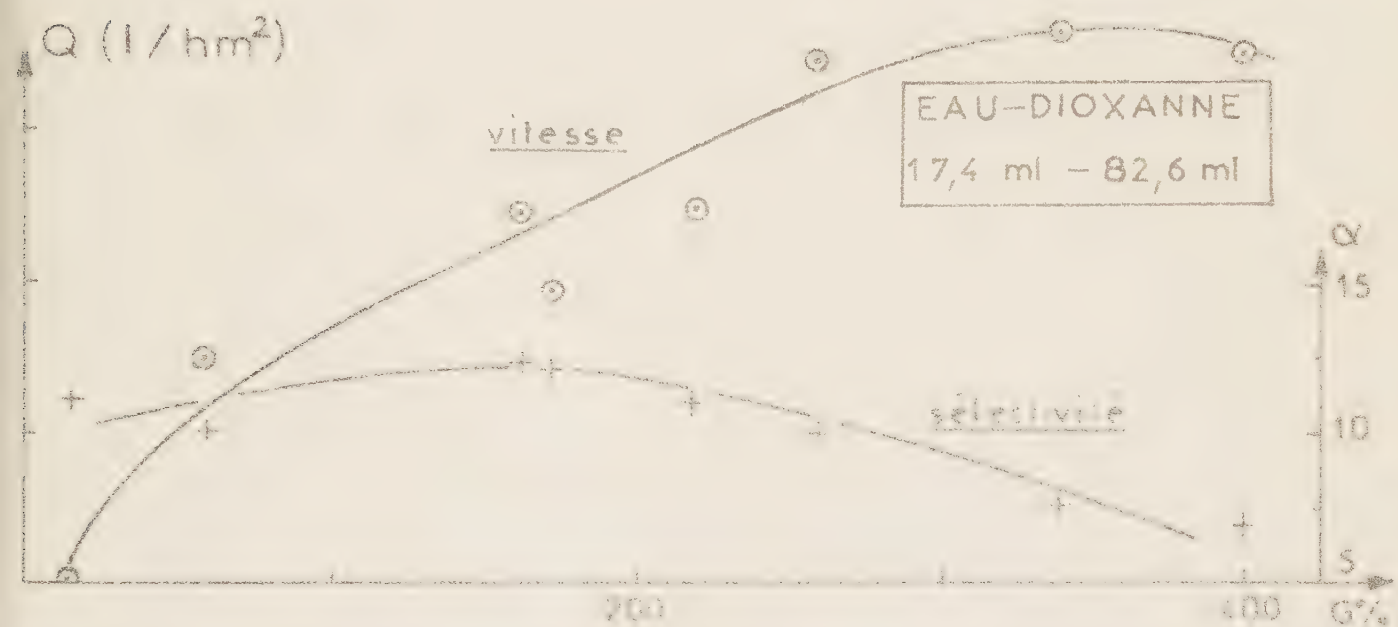
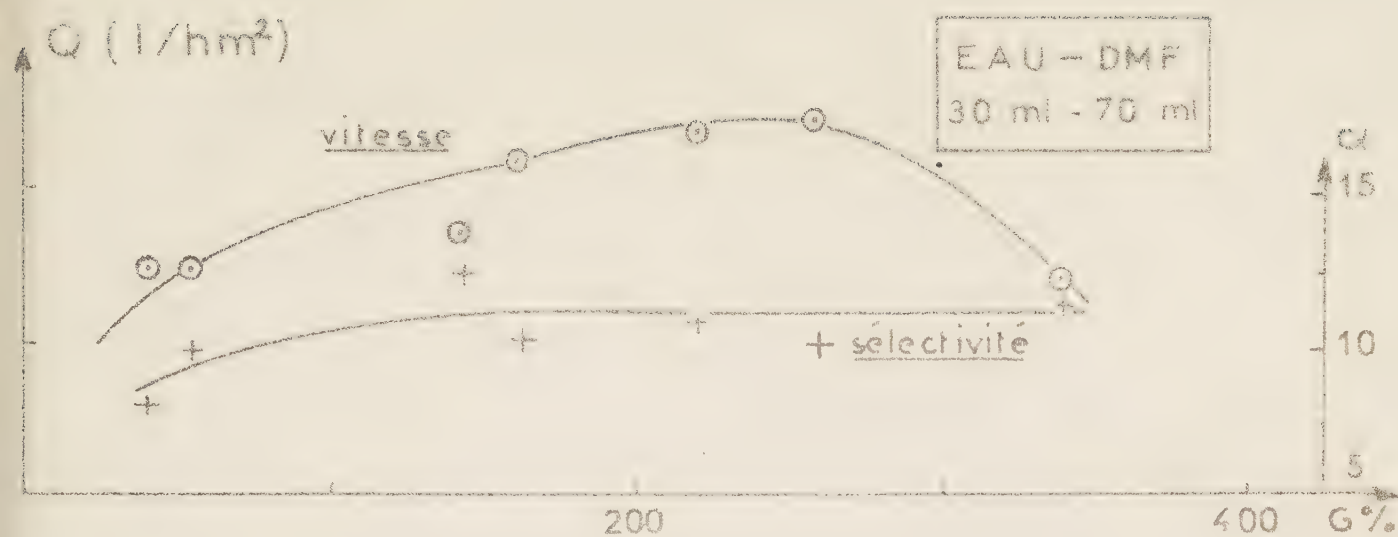


Fig. 20

Influence du taux de greffage sur les résultats de pervaporation

(x : dans DMF, y : dans DIOXANNE, z : dans l'eau)

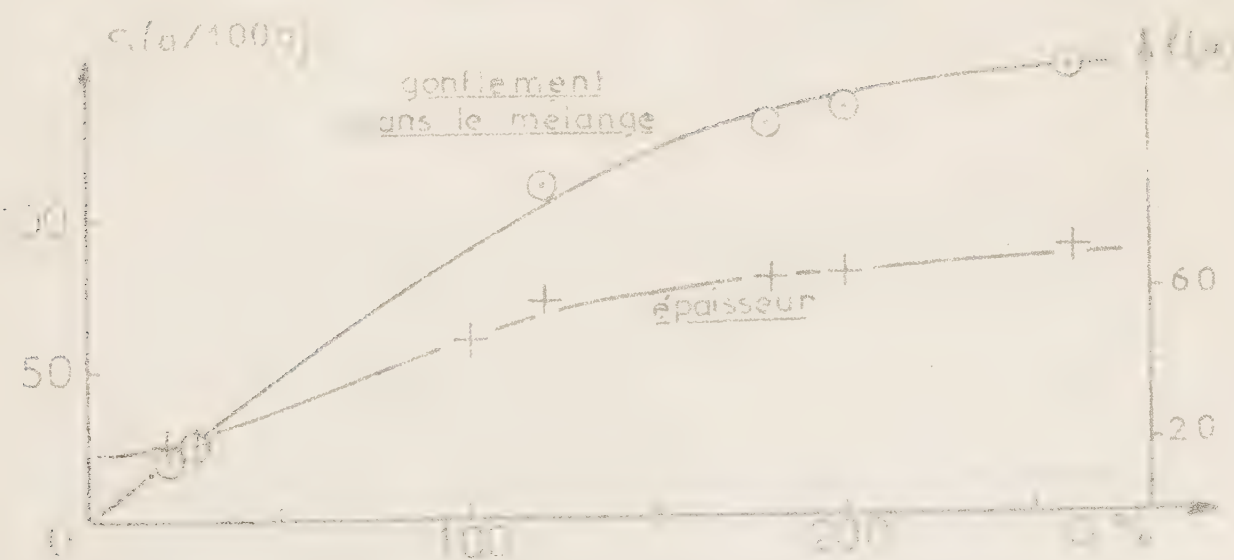
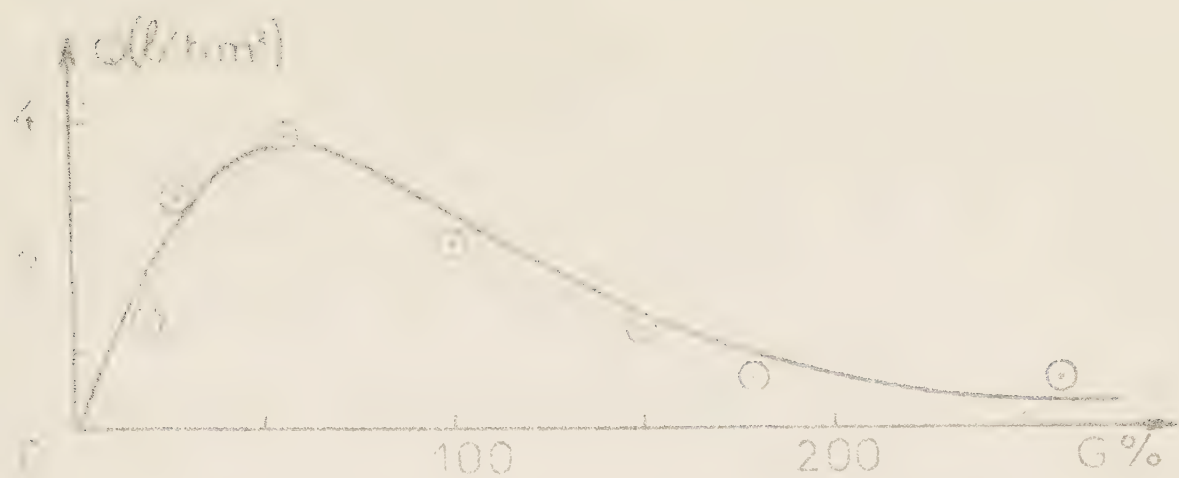


Fig 21

- Influence du taux de greffage sur le gonflement et les résultats de pervaporation.

Membrane PTFE-PV₄F e = 17μ

Mélange équimolaire chloroforme-pentane.

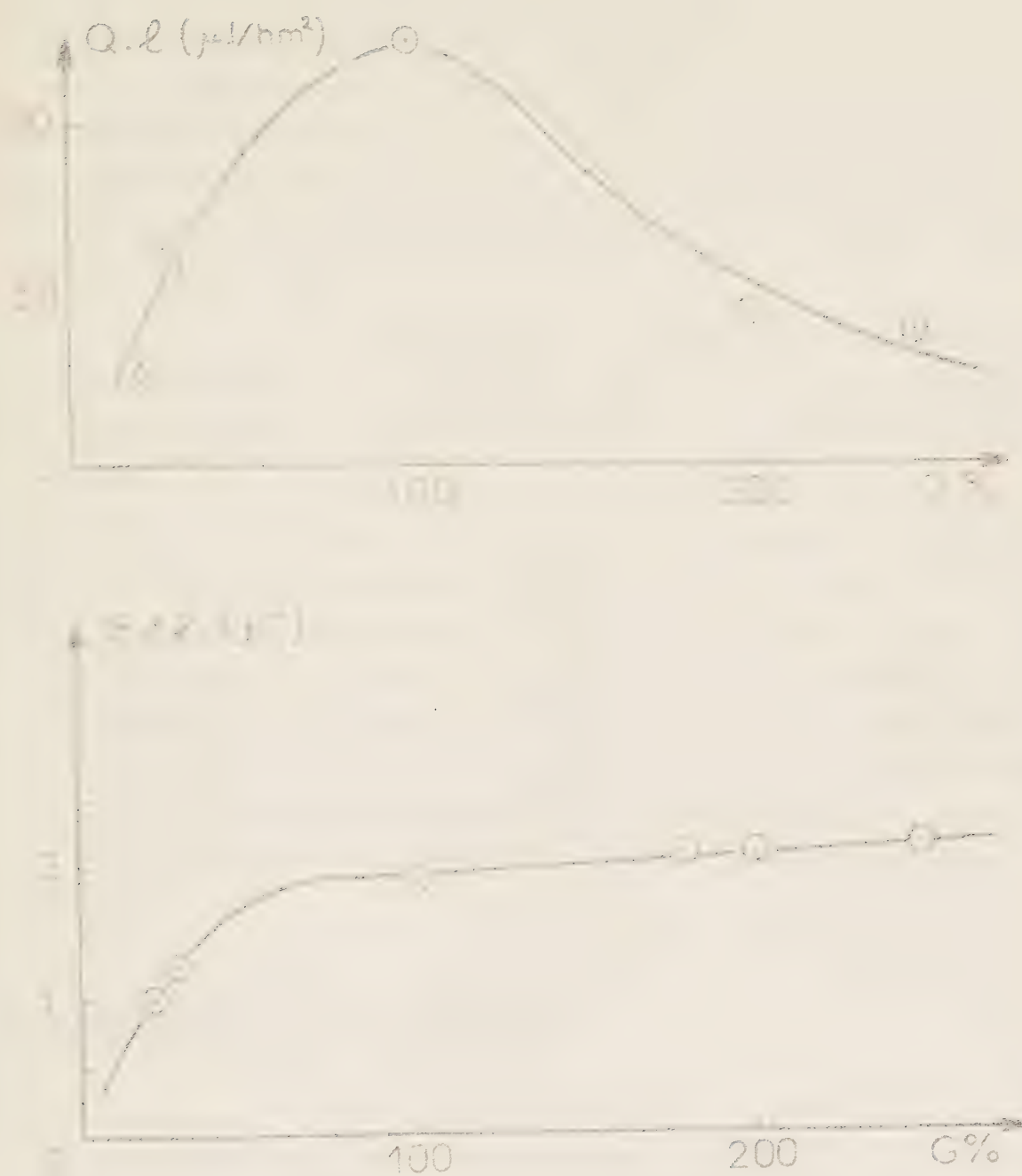


Fig 22

Influence du taux de greffage sur la vitesse de pervaporation et le gonflement en tenant compte de l'épaisseur, l , de la membrane.

Membrane PTFE-PV₄P $e = 17\mu$

Mélange équimolaire Chloroforme-pentane

peut de plus admettre que l'homopolymère PV₄P formé à l'intérieur même du film, puisse ^{se}fixer par greffage. L'augmentation du taux de greffage n'est plus alors accompagnée d'une extension du réseau polymère, et les espaces pouvant exister entre les macromolécules deviennent de plus en plus restreints. La migration des molécules s'effectuera donc par des chemins diffusifs de plus en plus longs, ce qui se traduira par une vitesse de pervaporation plus lente.

La décroissance du volume libre de la membrane peut également entraîner une augmentation de la sélectivité comme l'a montré G. MOREL dans le cas du système eau/dioxanne/PTFE-PVP ⁽⁴²⁾.

D'un point de vue plus pratique, on peut conclure que le taux de greffage optimal semble se situer vers 200% pour les membranes d'épaisseur 50 microns, et vers 50% pour celles d'épaisseur 17 microns. Pour les membranes PTFE-PVP, G. MOREL a montré que les maxima de vitesse et de sélectivité sont obtenus pour des taux de greffage nettement inférieurs. Cependant, ces valeurs dépendent notamment du mélange étudié, et seule l'expérience permet de déterminer le taux de greffage le plus favorable.

3. - MECANISME DE LA PERVAPORATION.

Nous avons montré dans la partie 1 (§ 2.3.) les difficultés que soulevait l'analyse thermodynamique complète du processus de pervaporation. Il a cependant été indiqué qu'en considérant les effets de certains paramètres, R.C. BINNING puis R.B. LONG avaient pu proposer un modèle de fonctionnement des membranes.

En nous fondant d'une part, sur les résultats que nous venons de présenter, et d'autre part, sur des essais complémentaires dont nous reportons ci-dessous les conclusions, nous avons tenté d'apporter d'autres informations qui devraient permettre une meilleure compréhension du mécanisme du transfert.

3.1. - Nature des forces agissantes.

Il semble bien établi qu'un accroissement du gradient de pression à travers la membrane n'augmente pas la vitesse du transfert (cf. par. 1-2). Ceci exclut donc la possibilité d'envisager pour la pervaporation à travers les membranes utilisées un modèle faisant intervenir des pores fixes allant d'une face à l'autre et dans lesquelles le flux des composés serait soumis aux lois de Poiseuille.

Nous avons vu alors, que l'effet de la pression pouvait s'interpréter en considérant le déséquilibre des potentiels chimiques des constituants de part et d'autre de la membrane.

Il reste cependant à montrer qu'en faisant varier l'état physique des constituants à fractionner tout en maintenant constant le gradient de potentiel chimique, le transfert s'effectue bien dans les mêmes conditions.

Dans ce but, nous avons étudié le mélange eau-dioxanne à la composition azéotropique en mettant en contact la membrane successivement avec le liquide puis avec la vapeur saturante (tableau 26). On constate que les sélectivités ^{α} comme les taux de gonflement S à l'équilibre, sont identiques dans les deux cas. Par contre la vitesse Q est très inférieure pour la perméation en phase vapeur, tout comme la vitesse d'établissement de l'équilibre de gonflement.

Ce dernier phénomène peut s'expliquer en considérant la valeur respective des vitesses d'absorption et de diffusion. Le nombre de molécules pouvant intervenir dans des équilibres d'absorption et de désorption sur les sites accessibles à la surface de la membrane est en effet très largement supérieur lorsqu'on est en présence d'un liquide. Alors qu'en pervaporation, la vitesse de diffusion peut être considérée comme le processus lent, en perméation vapeur la vitesse de dissolution peut jouer ce rôle.

Membrane			Pervaporation ($\theta = 25^{\circ}\text{C}$)		
nature	$e(\mu)$	G (%VP)	état du mélange en contact avec la membrane	Q (l/h.m ²)	α
PTFE-PVP	17	35	Liquide	0,56	15
			vapeur	0,12	15
	50	35*	Liquide	0,14	20
			vapeur	0,06	20
	100	43	Liquide	0,14	18
			vapeur	0,07	18

Membrane			Gonflement ($\theta = 25^{\circ}\text{C}$)		
nature	$e(\mu)$	G (%VP)	état du mélange en contact avec la membrane	S g/100g	Temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre
PTFE-PVP	50	35*	Liquide	13	10 mn
			vapeur	13	8 h.
	100	43	Liquide	20	10 mn
			vapeur	20	8 h.

Tableau 26 : Différences entre pervaporation et perméation (vapeurs saturantes)

* Cette membrane a été préparée dans la pyridine, mais à une intensité de 30 rads/mn et à une température de 21°C .

- Mélange eau-dioxanne équimolaire.

Membrane			Pervaporation ($\theta = 25^{\circ}\text{C}$)		
nature	$e(\mu)$	G (%VP)	état du mélange en contact avec la membrane	Q (l/h.m ²)	α
PTFE- PVP	17	35	Liquide	0,56	15
			vapeur	0,12	15
	50	35*	Liquide	0,14	20
			vapeur	0,06	20
	100	43	Liquide	0,14	18
			vapeur	0,07	18

Membrane			Gonflement ($\theta = 25^{\circ}\text{C}$)		
nature	$e(\mu)$	G (%VP)	état du mélange en contact avec la membrane	S g/100g	Temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre
PTFE PVP	50	35*	Liquide	15	10 mn
			vapeur	13	8 h.
	100	43	Liquide	20	10 mn
			vapeur	20	8 h.

Tableau 26 : Différences entre pervaporation et perméation (vapeurs saturantes)

*

Cette membrane a été préparée dans la pyridine, mais à une intensité de 30 rads/mn et à une température de 21°C .

-- Mélange eau-dioxane équimolaire.

Il semble donc qu'en présence de vapeur la surface amont de la membrane ne se trouve jamais en équilibre thermodynamique avec la charge; il peut paraître alors surprenant que dans ces conditions la sélectivité de transfert ne varie pas. Cette propriété remarquable laisse donc penser que le système global, hors de l'équilibre, est constitué par un ensemble de petits éléments à l'intérieur desquels règne un état "d'équilibre local". Autrement dit, à l'échelle moléculaire, l'équilibre thermodynamique entre les systèmes composés d'une part par un site actif et les molécules A et B absorbées sur ce site, et d'autre part par les molécules A et B présentes dans la vapeur, est réalisé à chaque instant.

Des études antérieures (24,25) indiquent que cette différence entre les vitesses des deux procédés est généralement constatée. Cependant dans le cas de liquides purs ayant des coefficients de solubilité et de perméabilité faibles, les vitesses deviennent identiques (58).

3.2. - Vérification du modèle de LONG. Cas des composés purs.

3.2.1. Equation du transfert

Les interprétations que nous avons données après chaque étude de paramètre permettent de penser que le processus de pervaporation est bien réglé par un mécanisme diffusionnel, précédé de la dissolution des molécules dans la membrane et suivi de leur désorption.

En utilisant une fonction de FICK, R.B.LONG a établi, comme nous l'avons vu, l'équation de transfert pour un corps pur:

$$Q = \frac{D_0}{kl} (e^{kC_1} - e^{kC_2}) \quad (12)$$

étant donné que nous ne connaissons pas les activités a_1 et a_2 du composé dans la membrane, nous utiliserons dans la suite l'équation sous cette forme en faisant cependant l'hypothèse supplémentaire, justifiée par notre mode opératoire, que la concentration C_2 dans la membrane est nulle sur la face aval.

Nous supposerons également que la concentration C_1 , dans la membrane à l'interface avec le liquide peut être assimilée au taux de gonflement S déterminé par la mesure de l'équilibre statique polymère-solvant.

L'équation (12) s'écrit alors:

$$Q = \frac{D_0}{kl} (e^{kS} - 1) \quad (27)$$

$$C_2 = 0 \quad (28)$$

$$C_1 = S \quad (29)$$

3.2.2.- Effet de l'épaisseur de la membrane.

Nous avons pu vérifier que l'équation (27) était justifiée sur un point, à savoir que la vitesse était bien inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane.

Cette propriété valable pour les composés purs (fig.23) l'est également pour les mélanges (fig.18 et 19).

3.2.3.-Equation du gradient de concentration d'un composé pur dans les membranes.

Avec les mêmes hypothèses qui nous ont conduit à l'équation générale du transfert (eq.27), nous pouvons déterminer l'équation donnant la concentration C_x d'un composé pur à l'intérieur de la membrane.

Les équations 6 et 11 peuvent s'écrire sous la forme:

$$Q_x = - D_x \frac{dC_x}{dx} \quad (30)$$

$$D_x = D_0 e^{kC_x} \quad (31)$$

l'indice x indiquant que Q, D et C sont fonctions de la distance x entre la face aval et le point considéré.

Lorsque l'équilibre quasi stationnaire est établi, on peut écrire en dérivant par rapport ^à x les relations (30) et (31):

$$\frac{dQ_x}{dx} = - \frac{dD_x}{dx} \frac{dC_x}{dx} - D_x \frac{d^2C_x}{dx^2} = 0 \quad (32)$$

et

$$\frac{dD_x}{dx} = D_0 k e^{kC_x} \frac{dC_x}{dx} \quad (33)$$

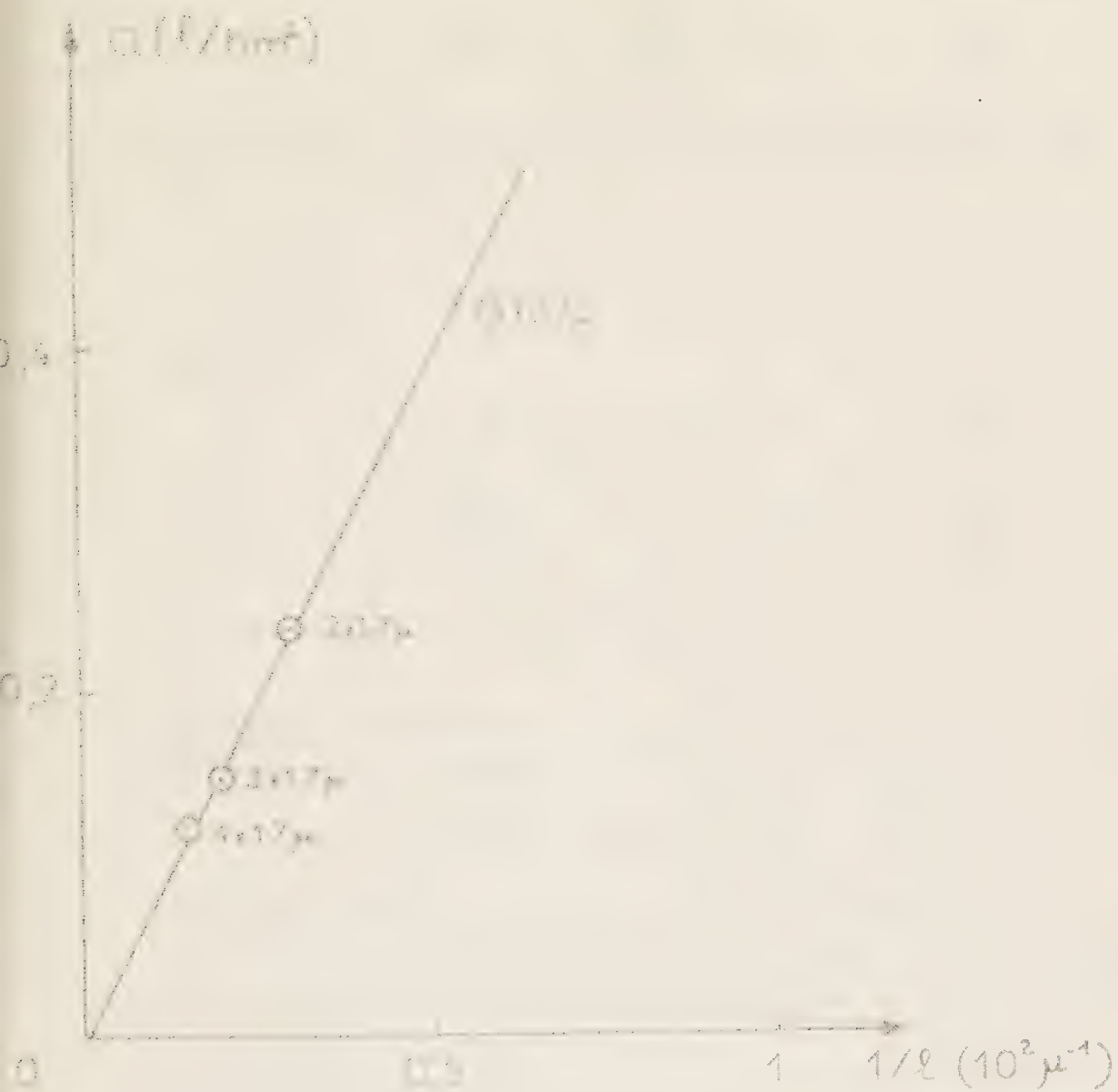


Fig. 23

Influence de l'épaisseur sur la vitesse de pervaporation de l'eau pure à travers des membranes PTFE-FV₄P

En combinant les équations (31)(32) et (33), on obtient:

$$k \left(\frac{dC_x}{dx} \right)^2 + \frac{d^2 C_x}{dx^2} = 0 \quad (34)$$

La résolution de cette équation différentielle avec les conditions aux limites suivantes :

$$\text{face aval} \quad x = 0 \quad C_x = 0$$

$$\text{face amont} \quad x = l \quad C_x = S$$

conduit à:

$$C_x = \frac{1}{k} \text{Log} (1 + Y_0 kx) \quad (35)$$

avec

$$Y_0 = \left(\frac{dC_x}{dx} \right)_{x=0} = \frac{1}{kl} (e^{kS} - 1) \quad (36)$$

Y_0 est la pente à l'origine du graphe de la fonction $C_x = f(x)$

Remarque 1: En reportant la valeur de Y_0 dans l'équation(35), cette dernière s'écrit:

$$C_x = \frac{1}{k} \text{Log} \left[1 + \frac{x}{l} (e^{kS} - 1) \right] \quad (37)$$

Sous cette forme apparaît le fait remarquable que la concentration en un point quelconque de la membrane est indépendante de l'épaisseur de celle-ci si la distance de ce point à une face est exprimée en x/l .

Remarque 2 : En appelant D_S la valeur du coefficient de diffusion à la face amont de la membrane,

$$D_S = D_0 e^{kS} \quad (38)$$

On peut calculer le coefficient de diffusion moyen $\bar{D}$

$$\bar{D} = \frac{D_S - D_0}{\text{Log} D_S / D_0} \quad (39)$$

et écrire le flux sous la forme plus classique:

$$Q = \frac{\bar{D} S}{l} \quad (40)$$

qui met en évidence le rôle du gonflement et de la diffusion.

3.2.4.- Détermination expérimentale du gradient de concentration.

En suivant la méthode précédemment exposée (partie 2, paragr.4) nous avons déterminé le gradient de concentration pour les systèmes DMF/PTFE-PV₄P (fig.24) et eau/PTFE-PV₄P (fig.25).

Etant donné les erreurs expérimentales relativement importantes nous avons reporté sur les graphiques, les valeurs moyennes de la concentration ($\bar{C}_x$) et non les valeurs vraies (C_x).

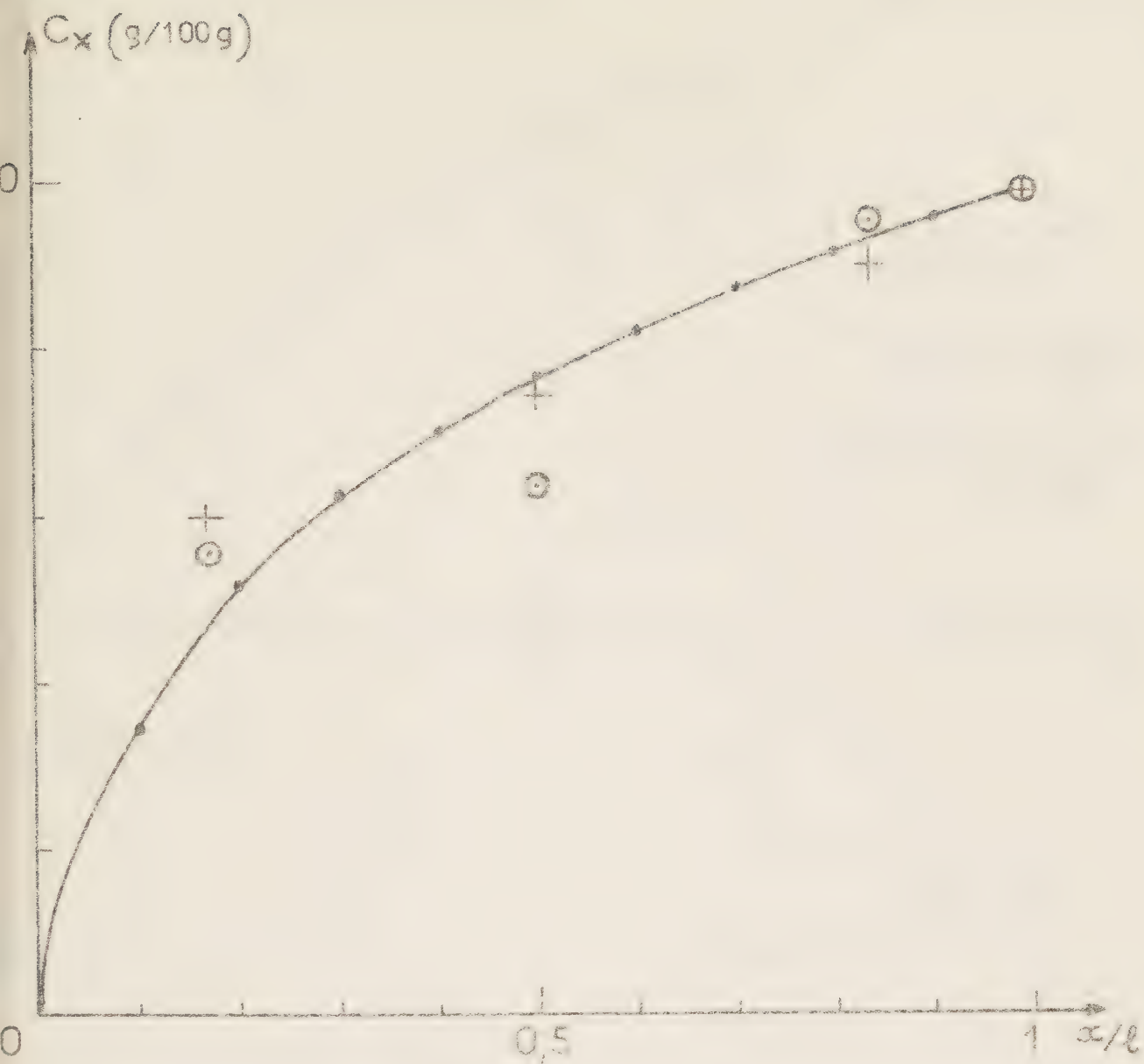
Dans chaque cas nous avons pu attribuer au coefficient une valeur qui nous a permis de tracer un graphe de la fonction théorique reliant C_x à x/l , qui passe au voisinage des points expérimentaux. Ceci justifie donc le modèle diffusifnel utilisé pour établir l'équation générale du transfert par pervaporation.

3.3. - Modèle diffusifnel appliqué au cas des mélanges

Les considérations théoriques qui viennent d'être présentées ne peuvent s'étendre facilement au cas des mélanges sans utiliser des hypothèses simplificatrices, telles par exemple celle de l'idéalité des solutions. Or dans le cas des mélanges, solvant A - solvant B - polymère, que nous étudions, les interactions fortes qui s'établissent entre les différents composants interdisent de faire de telles approximations.

Il est cependant possible sur le plan expérimental de se rendre compte si d'une part la vitesse globale suit des lois analogues à celles établies pour un composé pur et surtout si d'autre part la sélection des constituants se produit lors de la dissolution, de la diffusion ou de la désorption.

La question principale qui se trouve posée est en effet de savoir si, comme l'affirme BINNING (partie I, par.2.5.2) la sélectivité est liée à un "effet de peau".



⊙, + VALEURS MOYENNES EXPERIMENTALES
 • VALEURS CALCULEES, $k = 6$ (eq.37)

Fig. 24

Gradient de concentration du N,N-Diméthylformamide dans une membrane PTFE-PV₄F (3 membranes superposées: $\epsilon=17.2$, $\theta=150^\circ$)

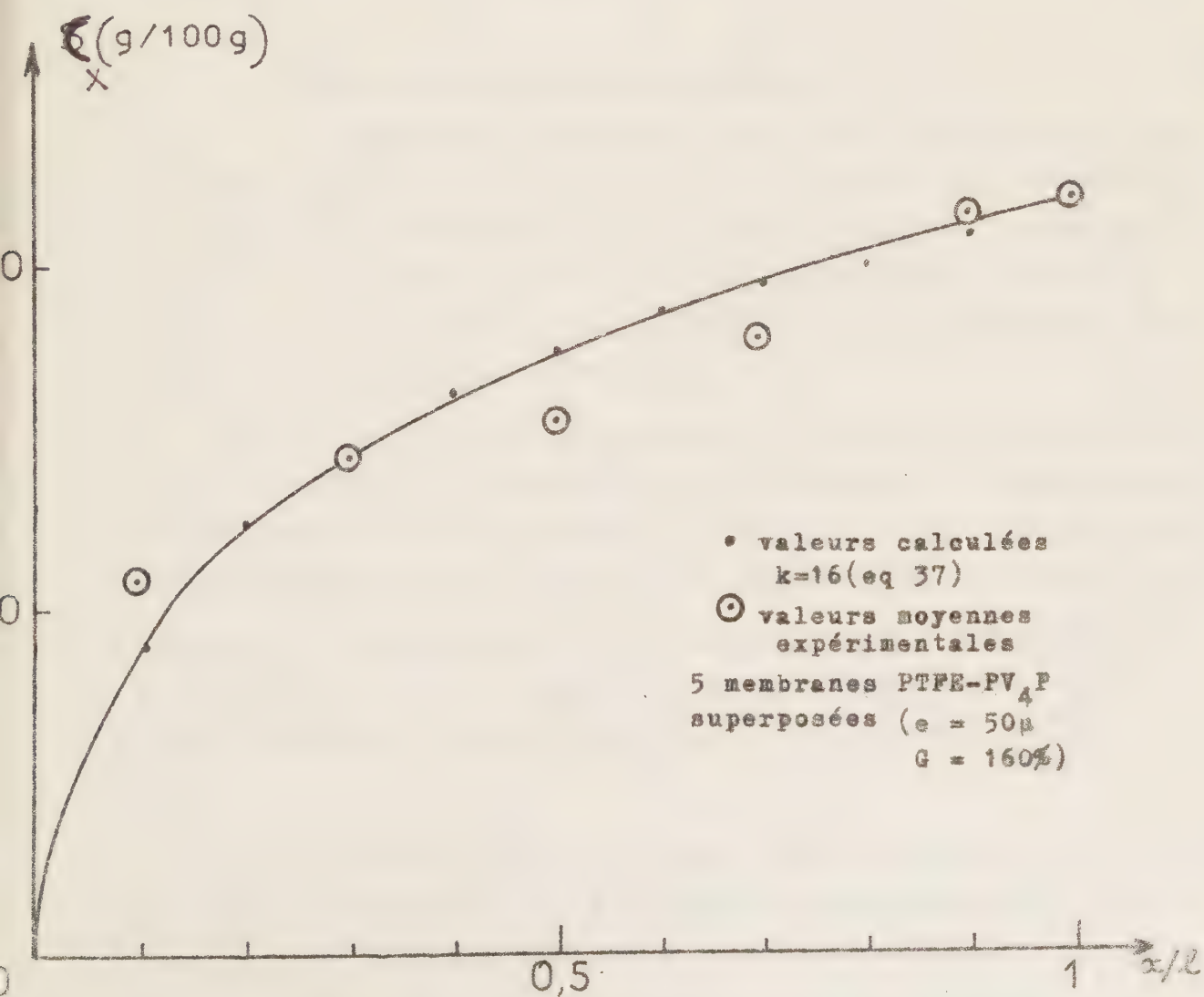
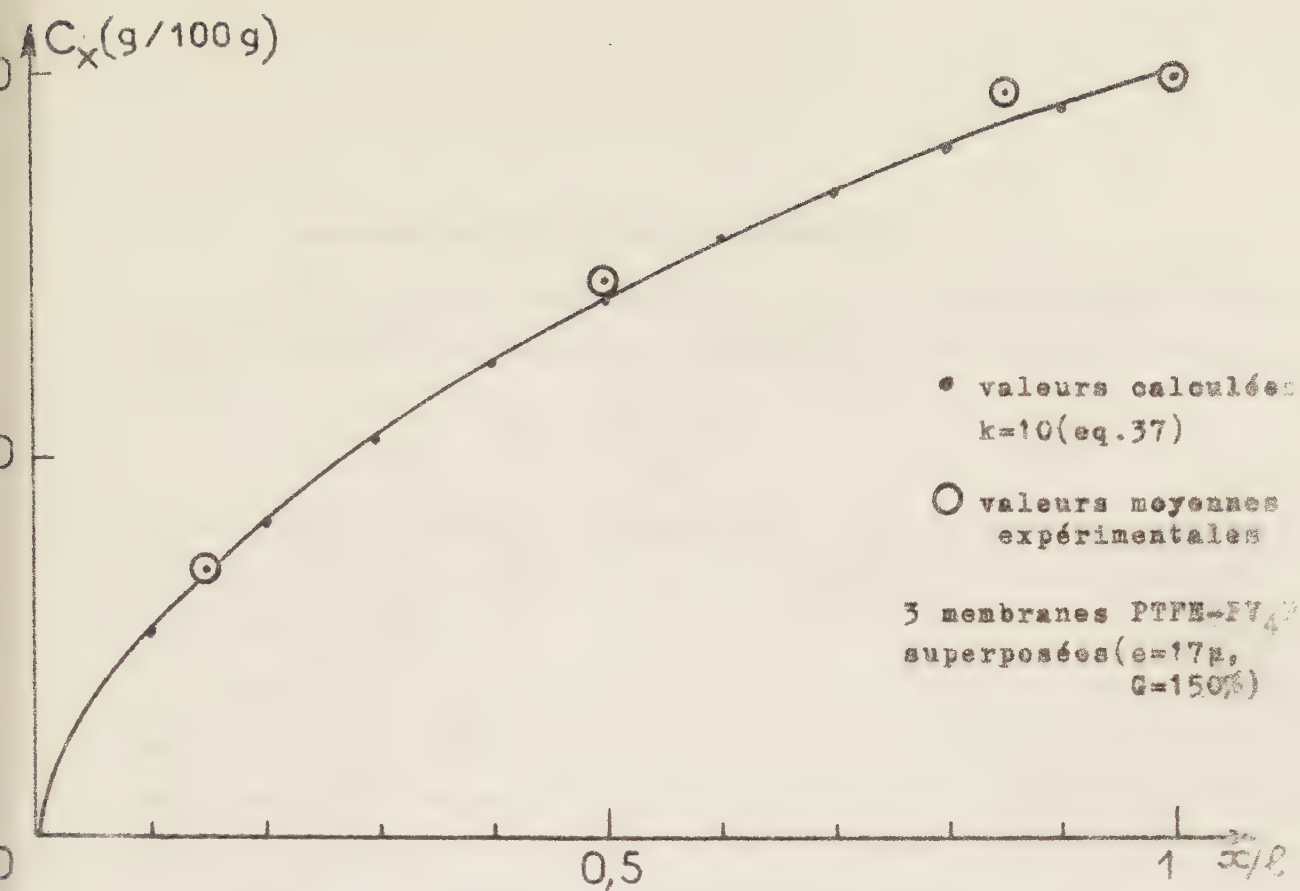


Fig. 25 - Gradient de concentration de l'eau pure

3.3.1. Sélectivité de dissolution

Nous avons indiqué dans la partie expérimentale qu'il était possible de mesurer la sélectivité de dissolution α_s

$$\alpha_s = \frac{s_A/s_B}{x_A/x_B} \quad (25)$$

Nous avons déterminé ce coefficient pour de nombreux systèmes et nous l'avons comparé à la sélectivité de la pervaporation (tableaux 27,28,29).

Dans tous les cas, on observe que la sélectivité du gonflement est très faible comparée à celle de la pervaporation et on remarque d'autre part qu'un fort taux de gonflement S n'est pas nécessairement l'indice d'une mauvaise séparation (cas en particulier du mélange eau-DMA, tableau 28).

3.3.2. Sélectivité de diffusion

En superposant plusieurs membranes identiques, il est possible, dans le cas d'un mélange, de répéter les essais de pervaporation effectués pour les composés purs et d'atteindre dans ces conditions la valeur de la concentration moyenne C_x ainsi que la répartition respective des deux constituants dans chacune des membranes (Partie II, par.4).

Nous avons pu ainsi représenter en fonction de la distance x/l la variation du gonflement et l'évolution du pourcentage en volume du constituant associé à l'eau dans le cas des systèmes eau-dioxanne/PTFE-PV₄P(fig.26) et eau/DMF/PTFE-PV₄P(fig.27)

Remarque: La précision sur chaque mesure étant faible (Partie II, par.4) nous avons représenté sur les figures 26 et 27 la courbe intégrale des fonctions $C_x = f(x/l)$ et $\% B = f(x/l)$

Les résultats obtenus indiquent très clairement que la sélection des composés A et B s'effectue progressivement tout le long de leur parcours à travers la membrane. Ceci infirme donc

Membrane			Mélanges		Gonflement (25°C)		Pervaporation (25°C)	
Nature	e (μ)	G	A (ml)	B (ml)	S g/100g	% de A dans la membrane à l'équilib. (vol.)	Q (l/h. m ²)	% de A dans le pervaporat (vol.)
PTFE-PVP	50	55	Eau (17,4) Dioxanne (82,6)		20	23	0,87	73,5
	50	91 ⁽¹⁾			23	27	0,50	73
	50	87 ⁽²⁾			25	33	0,70	75
	50	95 ⁽³⁾			29	36	1,40	73
PTFE-PV ₄ P	50	200	Eau (50) Dioxanne (50)		75	60	0,50	90

Tableau 27 : Comparaison entre la sélectivité du gonflement et la sélectivité de pervaporation - cas du mélange eau-dioxanne.

- (1) Membrane préparée dans une solution de benzène à 20% VP(I=380 rads/mn Tempér.= 50°C)
- (2) Membrane préparée dans une solution de benzène à 30% VP(I=380 rads/mn Tempér.=50°C)
- (3) Membrane préparée dans une solution de benzène à 40% VP(I=380 rads/mn Tempér.=50°C)

Membranes			Mélanges		Gonflement (25°C)		Pervaporation (25°C)	
Nature	e (μ)	G	A (ml)	B (ml)	S g/100g	% de A dans la membrane à l'é- quilibre (vol.)	Q l/h.m ²	% de A dans le pervaporat (vol.)
PV P-PTFE ₄	50	200	EAU (70)	DMA (30)	40	75	0,21	100
			EAU (6)	DMA (94)	59	20	0,05	77
PV P-PTFE ₄	50	200	EAU (50)	DMF (50)	50	50	0,45	98
	17	150			60	45	1,6	85
PVP-PTFE	50	(2) 87	EAU (50)	DMF (50)	32	56		96

Tableau 28 : Comparaison entre la sélectivité de gonflement et la sélectivité de pervaporation. Cas de mélanges eau-amide.

(2) Membrane préparée dans une solution de benzène à 30% VP(I=380 rads/mn, Températ. 50°C)

Mélanges		Gonflement			Pervaporation	
A	B	% de A dans le liquide (vol.)	S g/100g	% de A dans la membrane à l'équilibre (vol.)	Q l/h.m ²	% de A dans le pervaporat (vol.)
CHCl ₃	pentane	36,8	77	53	3,1	69,5
CHCl ₃	hexane	38,0	53	66	1,1	74
CHCl ₃	cyclohexane	42,5	85	63	2,8	73
CHCl ₃	éther éthylique	43,5	80	48	1,7	56,5

Tableau 29 : Comparaison entre la sélectivité du gonflement et la sélectivité de pervaporation.

Cas des systèmes Chloroforme/hydrocarbure ou éther éthylique/PVP-PDAA

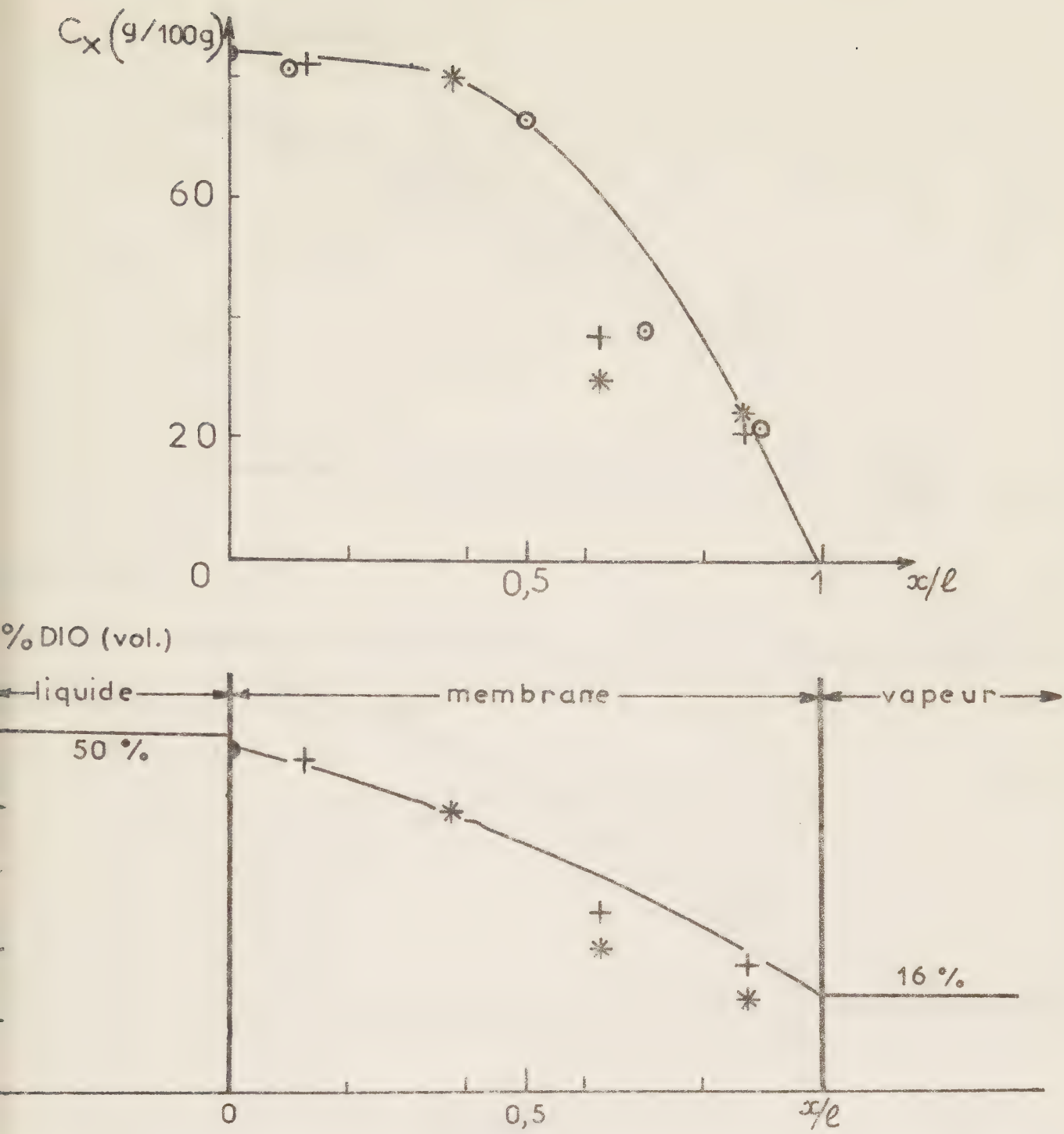


Fig 26

Variations de la concentration et de la composition d'un mélange eau-diexanne dans la membrane

-Membrane PTFE-PV₄P $e=17\mu$ $G=160\%$

- : essais effectués avec 5 membranes superposées
- * + : essais effectués avec 4 membranes superposées.

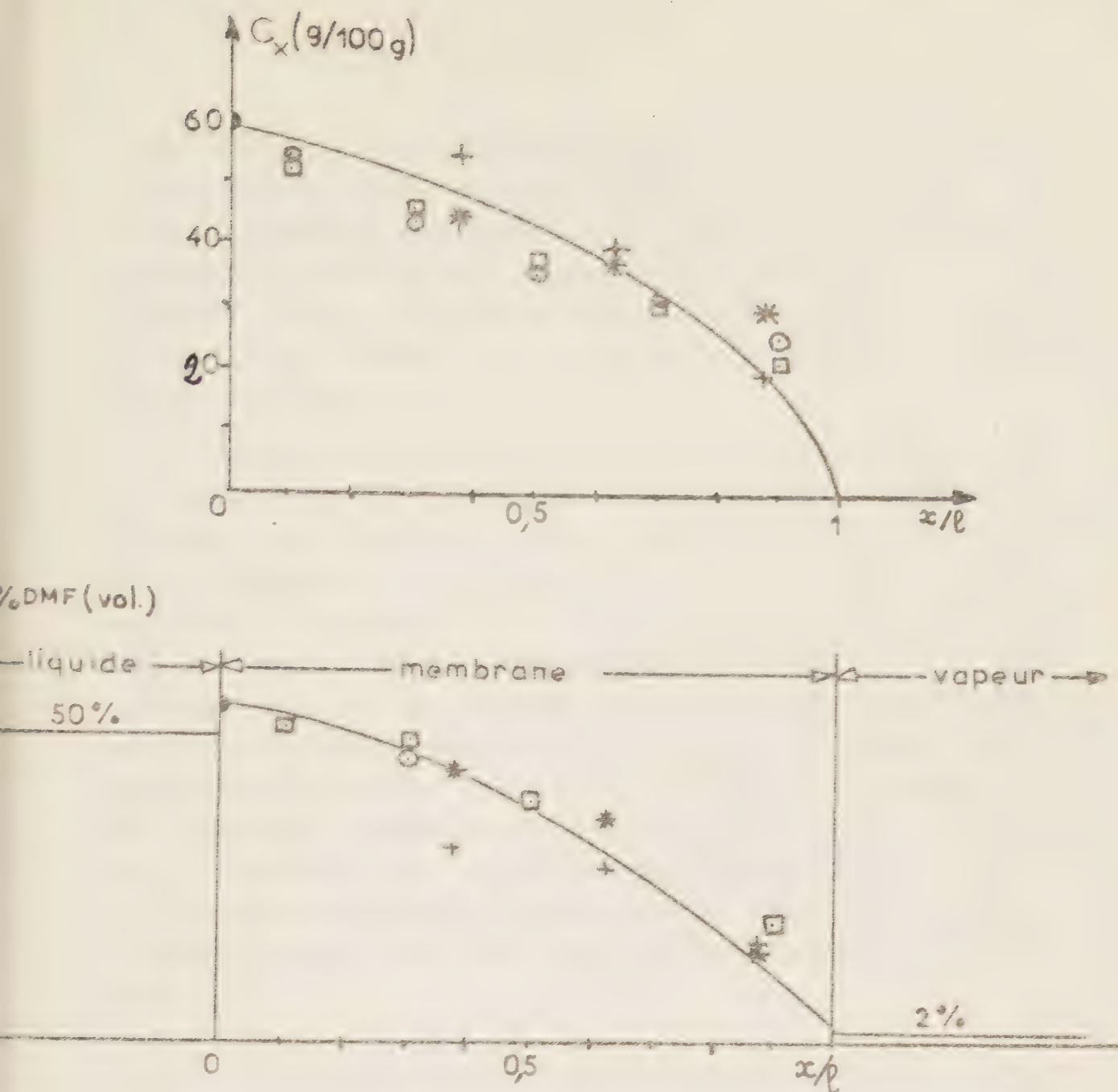


FIG. 27

Variations de la concentration et de la composition
d'un mélange eau-DMF dans la membrane

membrane PTFE-PV₄P $e=17\mu$ $G=150\%$

(○, □) essais effectués avec cinq membranes

(+, *)

"

quatre

"

l'hypothèse de R.C.BINNING reprise par la plupart des auteurs, selon laquelle la membrane peut se diviser en deux zones: l'une très gonflée dans laquelle les échanges se feraient très rapidement, entraînant une homogénéité de gonflement et de composition; l'autre pratiquement sèche où les molécules "diffuseraient à l'état vapeur", la sélectivité se produisant à l'interface de ces deux phases.

Nous pensons au contraire que le processus réglant à la fois la vitesse et la sélectivité est d'un type diffusionnel classique. Nous ne constatons pas dans la membrane de discontinuité justifiant une référence quelconque à un "effet de peau" qui serait responsable de la sélectivité. L'analogie entre l'allure des courbes représentatives des fonctions $C_x = f(x/l)$ pour les corps purs et les mélanges permet de supposer que l'équation du transfert par pervaporation d'un mélange est du même type que celle établie pour les corps purs; le gradient de concentration doit donc être le même quelle que soit l'épaisseur de la membrane. Il apparaît alors que la sélectivité, qui augmente au fur et à mesure que le taux de gonflement en chaque point de la membrane diminue, doit être également indépendante de l'épaisseur.

Sous l'effet du gradient de potentiel chimique la migration des molécules s'effectue donc par diffusion. Chacune des espèces A ou B soumises à ce gradient migre avec une vitesse qui lui est propre. Le problème se trouve alors posé de déterminer les facteurs physico-chimiques qui permettent à l'une ou l'autre des molécules de diffuser plus rapidement, et de tenter de comprendre pourquoi la connaissance des vitesses de pervaporation des corps purs ne permet pas de prévoir la sélectivité et la vitesse du fractionnement de leur mélange.

CINQUIEME PARTIE
=====

ROLE DES FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES
EN PERVAPORATION

La recherche de corrélations entre les résultats de pervaporation et les propriétés physico-chimiques des composés mis en jeu a été l'objet, comme nous l'avons vu dans la première partie de cet exposé, de quelques travaux. Ayant en notre possession des résultats relatifs à des mélanges de nature chimique très variée, nous avons tenté de les analyser en comparant les caractéristiques de pervaporation de ces mélanges à celles obtenues avec les composés purs.

1. - CORRELATIONS QUALITATIVES.

1.1. - Les paramètres physico-chimiques.

La pervaporation étant, comme nous venons de le montrer, un processus diffusionnel, la taille et la forme des molécules migrantes seront des facteurs prépondérants: outre la masse moléculaire, nous serons amené à considérer le volume molaire $\bar{V}$ ainsi que la longueur $\bar{L}$ d'une molécule calculée d'après la valeur du coefficient d'autodiffusion ⁽⁵⁹⁾ ou estimée à partir des modèles classiques de représentation des molécules ⁽⁶⁰⁾. Le rapport $\bar{V} / \bar{L}$ donnera une indication quant à la section

diffusionnelle de chaque espèce.

D'autres grandeurs relatives à la structure des liquides, comme la viscosité η et la température d'ébullition (Eb) seront examinées.

Pour rendre compte des interactions entre les liquides et la membrane, en plus du taux de gonflement, S , déterminé expérimentalement, nous avons reporté les valeurs des paramètres de solubilité relatifs au solvant (δ_s) et au polymère (δ_p), ainsi que le moment dipolaire μ des composés étudiés.

Pour avoir une idée plus précise des interactions spécifiques par liaison hydrogène, nous avons été amené à déterminer la fréquence d'absorption du vibreur C=O d'une molécule modèle proche du motif de répétition de la PVP: la N-méthylpyrrolidone. La différence des fréquences observées, $\Delta\nu$ dans divers solvants polaires par rapport à celle dans l'hexane (1714 cm^{-1}) peut être considérée comme une indication de la force de la liaison hydrogène (61).

1.2. - Pervaporation des liquides purs.

Nous avons rassemblé sur les tableaux 30, 31 et 32 les résultats de pervaporation de liquides purs à travers les membranes de PVP-PDAA, PTFE-PVP et PTFE-PV₄P.

1.2.1. - Liquides n'ayant pas d'affinité avec la membrane.

Les hydrocarbures, précipitants de la PVP et de la PV₄P, n'ont aucune tendance à pénétrer dans la membrane. La vitesse de pervaporation est alors très faible ou nulle.

Parmi les composés ne gonflant pas le réseau polymère, on remarquera (tabl. 30) que l'ether éthylique se comporte de façon particulière. Si une comparaison est établie entre ce corps et l'hexane, tous les paramètres ont des valeurs très proches sauf μ et $\Delta\nu$. Il semble donc qu'une dissymétrie d'origine électrique puisse favoriser la diffusion, alors qu'elle

Liquides purs	Propriétés physico-chimiques										$Q_{25^{\circ}\text{C}}$ ($1/\text{h.m}^2$)	$S_{25^{\circ}\text{C}}$ (g/100g)
	Eb. ($^{\circ}\text{C}$)	$\bar{V}$ (cm^3)	$\bar{L}$ ($\text{\AA}$)	$\bar{V}/\bar{L}$ ($\text{cm}^3/\text{\AA}$)	$\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (cp.)	$\mu_{25^{\circ}\text{C}}$ (Debye)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	δ_s				
Chloroforme	61,1	80	5,5	14,6	0,568 (20 $^{\circ}\text{C}$)	1,15	39	9,3	5,85	212		
Pentane	36,1	116	6,4	18,0	0,225	0,00		7,0	0,00	0		
Hexane	68,7	129	7,3	17,7	0,298	0,08	0	7,3	0,03	0		
Cyclohexane	80,7	108	6,9	15,7	0,898			8,2	0,00	0		
Ether éthylique	34,5	104	5,8	17,9	0,242 (20 $^{\circ}\text{C}$)	1,15 (20 $^{\circ}\text{C}$)	8	7,4	0,52	0		
Eau	100,0	18	3,2	4,7	0,890			23,4	0,04	36		
Alcool allylique	58,1	68,3			1,072 (30 $^{\circ}\text{C}$)	1,63		11,8	1,47			
Cyclopentadiène	40,0	82,5							0,0			
o.dichlorobenzène	180,5	113			1,324	2,27		10,0	0,02			

Tableau 30 : Membrane PVP-PDAA. Relations entre les propriétés physico-chimiques et les résultats de pervaporation et de gonflement de liquides purs.

δ copolymère PVP-PDAA = 8,9 (réf.4)

Liquides purs	Propriétés physico-chimiques								Q (1/h.m ²) 25°C	E _Q (kcal/ mole)	S (g/100g) 25°C
	E _b (°C)	$\bar{V}$ (cm ³)	$\bar{L}$ (Å)	$\bar{V}/\bar{L}$ (cm ³ /Å)	η 25°C (cp.)	μ 25°C (Debye)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	δ_s			
Chloroforme	61,1	80	5,5	14,6	0,568 (20°C)	1,15	39	9,3	1,84	3,3	32
MeOH	65,0	40,5	4,6	8,8	0,544	2,87 (20°C)	41	14,5	2,75		15
EtOH	78,3	58,3	5,6	10,4	1,078	1,66 (20°C)		12,7	1,07		16,5
nPrOH	97,2	75	6,5	11,5	2,256 (20°C)	3,09 (20°C)		11,9	0,42	10,7	20,6
nBuOH	117,2	91,6	7,4*	12,4	2,948 (20°C)	1,75	36	11,4	0,45		21,6
eau	100,0	18	3,9	4,7	0,890			23,4	0,56	4,9	17
dioxanne	101,3	85,5	6,77*	12,6	1,204	0,45	22	10,0	0,045	4,9	9
THF	88,0	98			0,764	1,55	17	9,1	0,29	10,7	4,5
DMF	153,0	77,5			0,802	3,86		12,1	0,19		7,0

Tableau 31 : Membrane PTFE-PVP (e = 50μ,G= 38%, température de préparation:76,5°C)
Relations entre les propriétés physico-chimiques et les résultats de
pervaporation et de gonflement de. liquides purs.

$\delta_{PVP} = 12$ (valeur estimée)

$\delta_{PTFE} = 6,2$

(*) valeurs estimées.

Liquides purs	Propriétés physico-chimiques							$Q_{25^{\circ}\text{C}}$ (1/h.m ²)	E_Q (kcal/mole)	$S_{25^{\circ}\text{C}}$ (g/100g)
	E_b (°C)	$\bar{V}$ (cm ³)	$\bar{L}$ (Å)	$\bar{V}/\bar{L}$ (cm ³ /Å)	$\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (cp)	$\mu_{25^{\circ}\text{C}}$ (Debye)	δ_s			
Eau	100,0	18	3,9	4,7	0,890		23,4	0,29	2,9	22
DMF	153,0	77,5			0,802	3,86	12,1	0,42		76
DMA	166,1	92,5	5,72*	16,2	2,141 (20°C)	3,72	10,8	0,38	5,7	64
DIO	101,3	85,5	6,77*	12,6	1,204	0,45	10	0,05		10
THF	88	98			0,764	1,55	9,1	0,51		18
Chloroforme	61,1	80	5,5	14,6	0,568 (20°C)	1,15	9,3	3,5		110
Pentane	36,1	116	6,4	18,0	0,225	0,00	7,0	0		0

Tableau 32 : Membrane PTFE - PV₄P (e = 50μ, G=200%).
Relations entre les propriétés physico-chimiques et les résultats de
pervaporation et de gonflement de liquides purs.

$\delta_{PV_4P} = 11,2$
 $\delta_{PTFE} = 6,2$
 (*) valeurs estimées.

est sans effet sur le gonflement.

1.2.2. - Liquides présentant des affinités analogues avec la membrane.

Dans la mesure où l'on compare des solvants appartenant à une même famille chimique -alcools (tabl. 31) ou amides (tabl. 32), des corrélations entre les facteurs stériques et la vitesse de pervaporation s'établissent sans ambiguïté; la nature chimique de ces composés leur permet de pénétrer aisément dans la membrane, mais leur vitesse de diffusion est d'autant plus rapide que les facteurs comme la taille, la viscosité ou le point d'ébullition ont des valeurs faibles.

Une exception, cependant, est fournie par les éthers cycliques (dioxanne et tétrahydrofuranne) (tabl. 31 et 32). Bien qu'ils présentent des propriétés chimiques voisines, les vitesses de pervaporation sont très différentes. Ici encore, il semble que la plus grande polarité du tétrahydrofuranne favorise sa diffusion.

1.2.3. - Liquides n'appartenant pas à la même famille chimique.

Des corrélations, même qualitatives, sont ici difficiles à établir. On note cependant, comme il est logique de le prévoir, qu'un gonflement important est l'indice d'une vitesse de pervaporation élevée.

Le fait remarquable à souligner est que la présence d'interactions spécifiques par liaison hydrogène entre un composé et la membrane, n'apparaît pas comme étant un frein à la pervaporation (comparaison entre la N,N-diméthylformamide et les alcools, tabl. 31), mais l'autoassociation du composé à par-vaporer diminue considérablement la vitesse de pervaporation (comparaison entre le chloroforme et l'eau ou les alcools).

1.2.4. - Cas particulier de l'eau. Comparaison
avec les alcools.

La structure particulière de l'eau à l'état liquide a fait l'objet de très nombreuses études. Il semble bien établi ^(62, 63) que la forte autoassociation des molécules d'eau par liaison hydrogène permet de concevoir une disposition très ordonnée dans laquelle chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'hydrogène. Ces "clusters" peuvent comporter une centaine de molécules d'eau, et ils demeurent en équilibre avec les molécules d'eau non liées. Cette structure fondée sur un équilibre ordre-désordre est responsable des propriétés remarquables de l'eau, comme par exemple le renforcement de la structure ordonnée en présence de solutés inertes avec lesquels elle n'a pas d'interaction spécifique. Au contraire, des groupes polaires (CO , NH_2 , OH ...) peuvent diminuer considérablement l'autoassociation de l'eau.

On conçoit alors, qu'en présence d'une molécule comportant à la fois des groupements hydrophiles et des groupements hydrophobes, une compétition se produise entre ces deux effets. Il est donc difficile de prévoir les propriétés de l'eau en solution ⁽⁶⁴⁾ ou lorsqu'elle est présente dans un réseau macromoléculaire ^(5, 6, 65).

Contrairement à l'eau, les alcools qui ne possèdent qu'un hydrogène lié à l'oxygène, formeront une structure plus linéaire. Il semble que la formation de chaînes n-mères soit favorisée par rapport au dimère ⁽⁶⁶⁾. Le nombre de molécules ainsi associées ne doit pas dépasser 7, le degré d'association diminuant lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente ⁽⁶⁷⁾.

Les résultats obtenus pour l'eau pure indiquent que, malgré sa petite taille et son pouvoir gonflant vis-à-vis des membranes étudiées, sa vitesse de pervaporation est faible. Elle est même pratiquement nulle à travers les membranes

PVP-PDAA qui sont celles présentant le plus grand nombre de groupes hydrophobes ($-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}_3$).

De même, lorsqu'on passe des membranes greffées de PVP à celles greffées de PV_4P , on observe une vitesse plus faible, due certainement au fait que cette dernière est plus hydrophobe, l'eau ne solubilisant pas l'homopolymère PV_4P .

La comparaison entre les propriétés en pervaporation de l'eau et des alcools (fig. 28) a été faite en raisonnant en nombre de molécules. Nous avons reporté sur un premier graphique le nombre de moles absorbées à l'équilibre par motif de VP. En supposant que tous les sites sont accessibles, on s'aperçoit que chaque groupement CO est entouré par 3 molécules d'eau, et que ce nombre diminue lorsque l'on passe du méthanol au butanol, pour atteindre une valeur limite de 1 molécule absorbée. Si l'on compare ces valeurs au nombre de molécules effectivement transférées, on constate que la diffusion du méthanol est environ quatre fois plus rapide que celle de l'eau (rapports Q/S respectivement égaux à 40 et 9,5), et tout se passe comme si cette dernière diffusait à travers la membrane par groupe de trois molécules.

1.3. - Pervaporation des mélanges.

Les corrélations qualitatives précédemment établies pour les composés purs peuvent difficilement être étendues au cas des mélanges. En effet, ainsi que nous l'avons vu, les caractéristiques de la pervaporation sont liées aux différentes interactions qui entrent en compétition dans un système ternaire solvant A/solvant B/polymère.

Néanmoins, les résultats obtenus dans ce domaine permettent de mettre en évidence quelques conclusions générales.

- de l'étude des deux types de mélange que nous avons particulièrement examinés -chloroforme/hydrocarbure et eau/solvant aprotique- nous pouvons retenir que c'est toujours

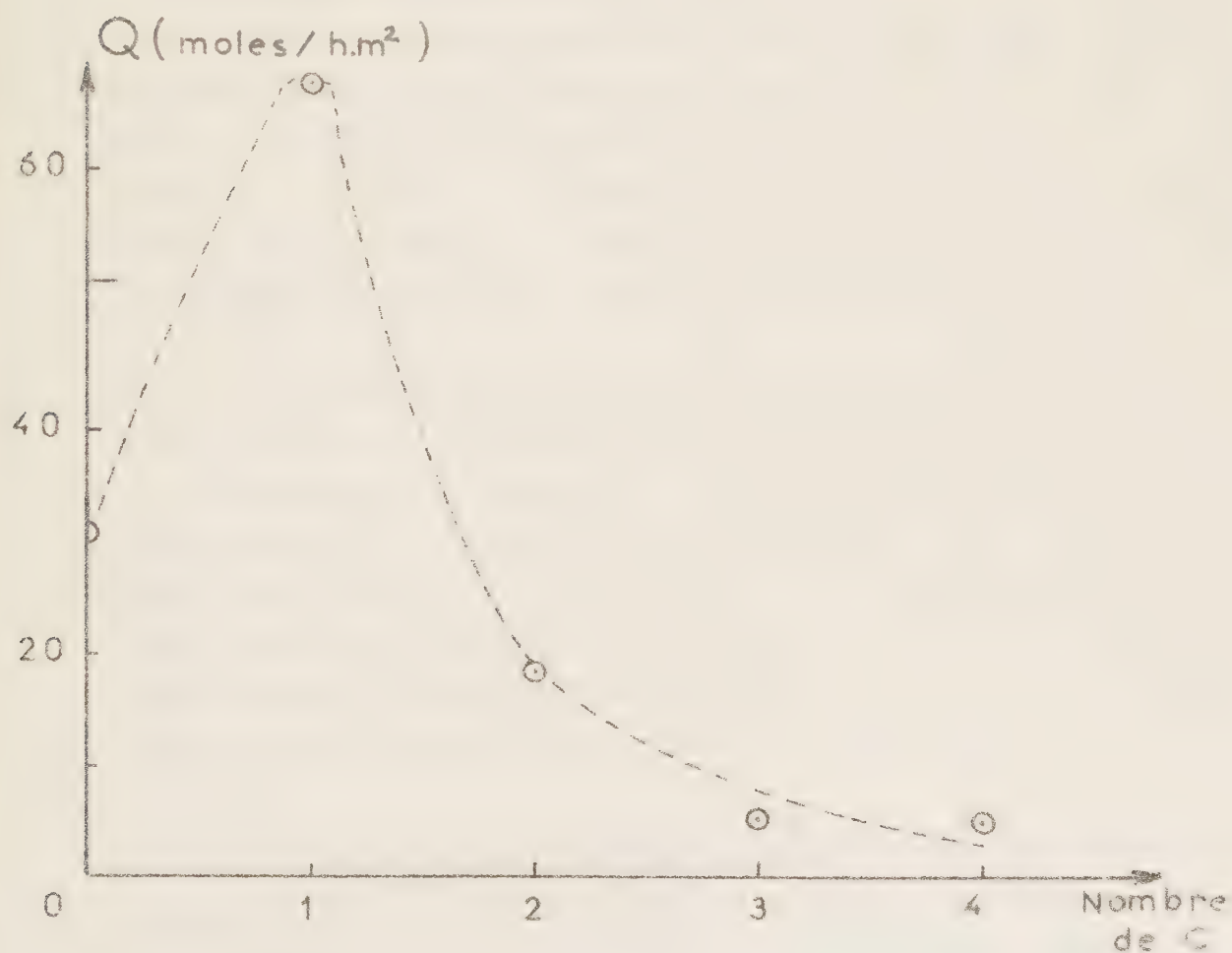
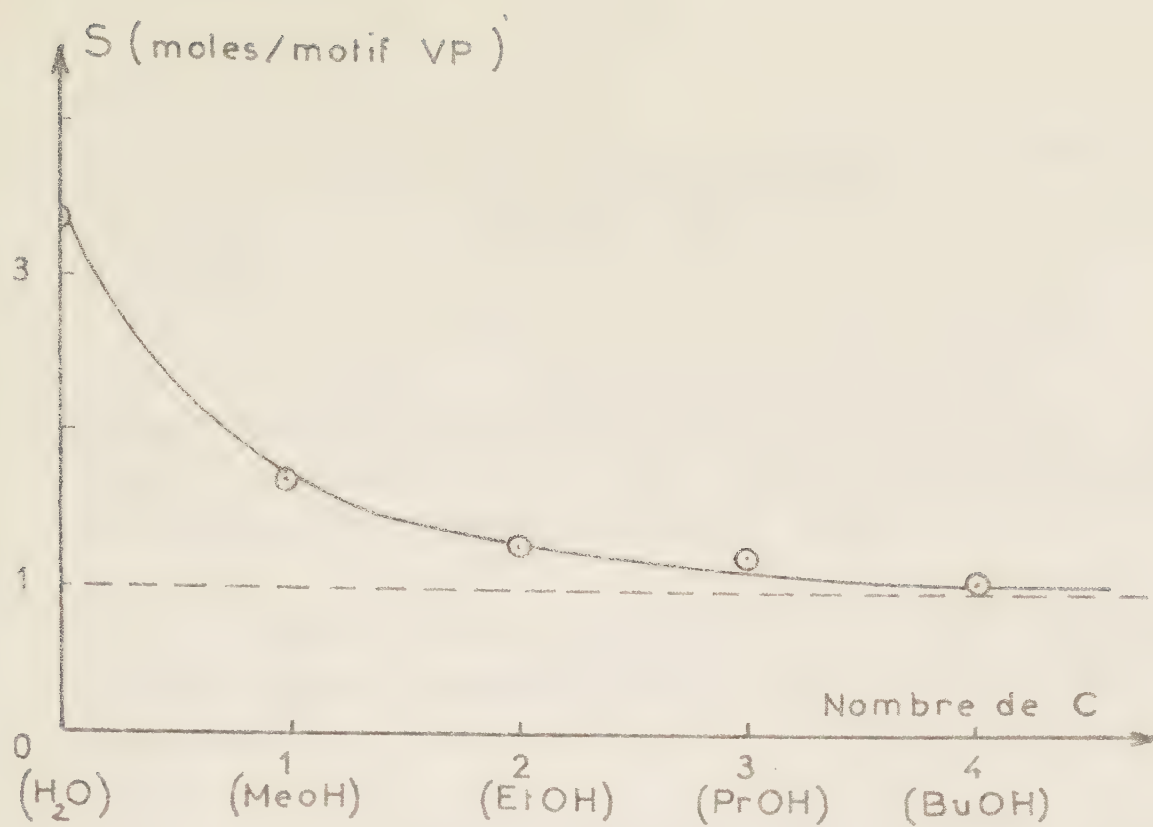


Fig 28

- Gonflement et vitesse de pervaporation d'eau et d'alcools.

Membrane PTFE-PVP (cf Tableau 31)

le chloroforme et l'eau, composés présentant des affinités spécifiques par liaison hydrogène avec le polymère, qui diffusent préférentiellement (partie 3. tabl. 6,7,8,9). Il en est ainsi indépendamment des propriétés gonflantes ou précipitantes du second constituant. Ce comportement est inchangé pour les systèmes eau/anide/PVP, alors que les résultats du tableau 31 indiquent que l'anide à l'état pur, meilleur agent gonflant de la membrane, a une vitesse de transfert supérieure à celle de l'eau pure.

Des observations analogues peuvent être faites dans le cas des systèmes alcool/DMF/PTFE-PVP dont les résultats sont consignés dans le tableau 33.

- la vitesse de pervaporation augmente et la sélectivité diminue lorsqu'on dérive qui transfère préférentiellement sont associés successivement des constituants pris dans une même série homologue, de masse moléculaire de plus en plus faible (tabl. 34). Dans la situation inverse, c'est à dire si le constituant B est mis en présence d'alcools, lorsque l'on passe du butanol au méthanol, la même conclusion peut être faite ainsi qu'on peut le constater sur le tableau 33.

- enfin, il est impossible de fractionner deux solvants de taille similaire et qui présentent les mêmes affinités vis-à-vis de la membrane. Différents exemples ont été examinés, dont les résultats sont rassemblés dans le tableau 35. Nous supposons que le chloroforme et le méthanol ont même pouvoir donneur de protons dans la mesure où, dans ces solvants, la fréquence d'absorption du vibreur C=O de la N-méthylpyrrolidone est la même (tabl. 31).

Contrairement aux conclusions données par certains auteurs (17, 27), la formation de liaisons hydrogène entre un des composés et les sites actifs de la membrane, permet dans tous les cas d'accélérer le transfert de celui-ci. Dans le but de mieux apprécier l'influence de telles interactions spécifiques sur la diffusion, il nous a semblé intéressant de suivre

Mélange		Pervaporation	
A	B	Q l/h.m ²	α
MeOH	DMF	0,48	4
EtOH	"	0,30	2,3
PrOH	"	0,21	1,7
BuOH	"	0,16	1,36

Tableau 33 : Pervaporation de mélanges alcool/DMF

fraction molaire en A = 0,5

température de pervaporation: 25°C

membrane PTFE-PVP e=50 μ , G=30%

Mélange		% A	Membrane	α (°C)	Q (l ou k/hm ²)	$\alpha_{A/B}$
A	B					
H ₂ O	Méthanol	10(vol)	PTFE-PV ₄ P e=17 μ G=150%	20	5,5 l	1,5
H ₂ O	Ethanol	10(vol)	PTFE-PV ₄ P e=17 μ G=50%	20	1,9 l	1,9
H ₂ O	Isopropanol	20(vol)	" "	20	0,77 l	4,3
CHCl ₃	Méthanol	50(mole)	PTFE-PVP e=50 μ G=38%	20	3,85kg	1,4
CHCl ₃	Butanol	"	"	20	1,55kg	3,4

Tableau 34 : Pervaporation de mélanges eau ou chloroforme/alcool.

Mélanges		% A	Membranes	Δ	Q (l ou kg/h.m ²)	α
A	B					
CHCl ₃	Hexane	50(poids)	élastomère EPDM	20°C	5 l	1,0
CHCl ₃	Méthanol	50(poids)	PTFE-PV ₄ P e = 50μ G = 250%	20°C	5,6 l	1,1
CHCl ₃	Méthanol	50(mole)	PTFE-PVP e = 50μ G = 38%	20°C	3,85kg	1,4
CHCl ₃	COCl ₂	50(mole)	"	20°C	0,8 l	1,0
THF	Dioxanne	50(mole)	"	20°C	0,34kg	1,2

Tableau 35 : Exemples de mélanges ne pouvant pas être séparés par pervaporation.

l'évolution des résultats de pervaporation d'un constituant acide par addition progressive de réactifs neutres ou basiques. Ces essais font l'objet du dernier paragraphe.

2. - INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE A PERVAPORED SUR LES RESULTATS DE PERVAPORED.

2.1. - Solubilité et diffusion idéales.

La comparaison des résultats expérimentaux à des valeurs calculées en supposant que la présence d'un second constituant ne perturbe pas la pervaporation du premier, fait apparaître les coefficients Θ (partie 1 . § 2. 3. 4) donnés par les équations(16)

$$\Theta = \frac{Q}{Q^0} \quad , \quad \Theta_A = \frac{q_A}{x_A Q_A} \quad , \quad \Theta_B = \frac{q_B}{x_B Q_B} \quad (16)$$

où x_A et x_B sont les fractions molaires de A et de B dans la charge liquide.

De même, des mesures de gonflement à l'équilibre permettent de définir des coefficients γ par les équations:

$$\gamma = \frac{S}{S^0} \quad , \quad \gamma_A = \frac{s_A}{x_A S_A} \quad \text{et} \quad \gamma_B = \frac{s_B}{x_B S_B} \quad (41)$$

S^0 étant définie comme la solubilité idéale (ou taux de gonflement idéal)

$$S^0 = x_A S_A + x_B S_B \quad (42)$$

S_A et S_B sont les taux de gonflement de la membrane mise en équilibre avec respectivement A et B purs.

s_A (ou s_B) représente le taux de A (ou de B) présent dans la membrane, dont le taux de gonflement global est S lorsqu'elle est mise en équilibre avec un mélange de fraction molaire en A égale à x_A :

$$S = s_A + s_B \quad (43)$$

L'équation (40) (partie 4. § 2.2.3) permet d'écrire le flux des constituants purs sous la forme:

$$Q_A = \frac{s_A \bar{D}_A}{l} \quad (40)$$

Dans le cas d'un mélange, connaissant les valeurs de q_A , s_A et de l , on pourra toujours définir un coefficient de diffusion moyen $\bar{d}_A$ de l'espèce A en présence de B:

$$q_A = \frac{s_A \bar{d}_A}{l} \quad (40 \text{ bis})$$

En tenant compte des équations (16), (40) et (40 bis), l'expression de θ_A sera alors donnée par:

$$\theta_A = \frac{s_A \bar{d}_A}{x_A s_A \bar{D}_A} \quad (44)$$

et en comparant avec l'expression de γ_A (équation (41)):

$$\frac{\theta_A}{\gamma_A} = \frac{\bar{d}_A}{\bar{D}_A} \quad (45)$$

La différence à 1 des coefficients θ et γ mesurant l'écart à l'idéalité respectivement de la pervaporation et du gonflement on pourra parler de diffusion idéale lorsque le rapport θ_A/γ_A sera égal à 1, même si les valeurs de θ_A et de γ_A ne sont pas elles-mêmes égales à 1. En effet, si $\theta_A = \gamma_A$, l'équation (45) indique que le coefficient de diffusion de A sera le même en présence ou non de B.

Dans le cas où cette condition est réalisée, et si l'on suppose en outre que s_A est proportionnel à S:

$$s_A = C^{te} \times S \quad (46)$$

la vitesse de pervaporation de A, q_A , sera alors une fonction linéaire du gonflement S.

La vitesse globale sera proportionnelle au gonflement si en outre la diffusion de B est idéale, ou si la sélectivité du fractionnement est élevée ($q_B \ll q_A$).

L'équation (45) permet également de préciser que, lorsque le rapport θ_A/χ_A est respectivement supérieur ou inférieur à 1, la présence de B favorise ou gêne la diffusion de A dans la membrane.

2.2. - Diffusion idéale du chloroforme.

Les valeurs de θ_A et de θ_B pour les systèmes chloroforme/hydrocarbure/PVP-PDAA sont données dans le tableau 37. Elles ont été calculées à partir des essais expérimentaux dont les résultats sont reportés dans le tableau 36. D'autre part, les valeurs de χ_A déterminées pour des mélanges équinolaires sont rassemblées dans le tableau 38.

On constate que l'addition progressive d'hydrocarbure gêne de plus en plus le transfert de chloroforme. Au contraire, la présence de chloroforme favorise la pervaporation de l'hydrocarbure.

Malgré l'imprécision des déterminations de sélectivité de gonflement due à la volatilité des constituants, les valeurs de χ_A , voisines de celles de θ_A , semblent indiquer que l'écart à l'idéalité de la pervaporation est dû principalement à celui de la solubilité. On peut donc en conclure que la présence d'un hydrocarbure ne gêne pas la diffusion du chloroforme.

Nous avons alors représenté sur la figure 29 et le tableau 39 les valeurs de q_A et de S relatives à différents mélanges. On observe que la fonction qui relie q_A à S est linéaire et cela justifie, dans ce cas, l'hypothèse qui conduit à la relation (46). Nous avons également reporté sur cette figure la vitesse globale de la pervaporation en fonction du taux de gonflement de la membrane. La pervaporation du composé associé au chloroforme n'étant pas idéale, les valeurs de Q ne sont pas tout à fait proportionnelles aux valeurs de S.

Fract. volum. en CHCl ₃	CHCl ₃ - Pentane					CHCl ₃ - Hexane				
	x_A mole	α	n_A $\times 10^2$	n_B $\times 10^2$	Q l/h.m ²	x_A (mole)	α	n_A $\times 10^2$	n_B $\times 10^2$	Q l/hm ²
0	0			0	0	0			0,054	0,035
0,1	0,138	11	0,90	0,52	0,66	0,152	9,9	0,1	0,061	0,045
0,2	0,266	6	1,80	0,85	1,21	0,288	7,1	0,4	0,14	0,25
0,3	0,378	4,9	2,36	1,20	2,16	0,409	5,1	1,6	0,46	0,95
0,4	0,490	3,9	5,00	1,49	3,11	0,518	4,7	2,1	0,41	1,11
0,5	0,580	3,5	7,18	1,41	3,70	0,617	2,9	3,7	0,80	2,01
0,6	0,685	3,2	8,25	1,63	4,01	0,706	2,2	7,0	1,30	3,68
0,7	0,770	2,3	11,20	1,46	5,35	0,790	1,9	8,5	1,23	4,24
0,8	0,852	1,7	12,80	1,30	5,90	0,865	1,7	9,6	0,89	4,46
0,9	0,935	2,1	14,45	0,54	6,12	0,935	1,5	11,2	0,63	4,95
1	1		14,5		5,85	1		14,5		5,85
CHCl ₃ - Cyclohexane						CHCl ₃ - Ether éthylique				
	x_A mole	α	n_A $\times 10^2$	n_B $\times 10^2$	Q l/hm ²	x_A mole	α	n_A $\times 10^2$	n_B $\times 10^2$	Q l/hm ²
0	0			1					1	0,52
0,1	0,126	3,9	0,526	0,9	0,71	0,124	1,41	0,031	0,153	0,092
0,2	0,252	3,8	1,93	1,49	1,67	0,245	1,38	0,084	0,189	0,132
0,3	0,366	2,8	2,81	1,70	2,05	0,358	1,35	0,367	0,504	0,410
0,4	0,472	3,9	4,83	1,40	2,70	0,465	1,50	1,92	1,49	1,54
0,5	0,575	3,3	6,96	1,54	3,63	0,565	1,84	3,18	1,34	1,98
0,6	0,672	2,9	8,50	1,43	4,2	0,665	1,90	4,73	1,29	2,57
0,7	0,755	2,6	10,80	1,3	5,05	0,75	2,0	7,8	1,31	3,82
0,8	0,848	2,9	12,95	0,832	5,67	0,840	2,06	11,3	1,08	5,12
0,9	0,920	3,6	13,95	0,324	5,80	0,925	1,52	12,7	0,675	5,45
1	1		14,5		5,85	1		14,5		5,85

Tableau 36 : Influence de la composition sur les résultats de pervaporation.
Système Chloroforme/hydrocarbure ou
Ether éthylique/PVP-PDAA

x_A = fraction molaire de CHCl₃ dans le mélange
 n_A, n_B = nombre de moles de A ou de B transférant en
1 heure à travers 20cm² de membrane.

A=CHCl ₃ B=pentane			A=CHCl ₃ B=hexane			A=CHCl ₃ B=cyclohexane			A=CHCl ₃ B=ether éthylique		
x _A (mole)	θ _A	θ _B	x _A (mole)	θ _A	θ _B	x _A (mole)	θ _A	θ _B	x _A (mole)	θ _A	θ _B
1	1		1	1		1	1,0		1		
0,935	1,07	>>1	0,935	0,827	180	0,920	1,04	>>1	0,925	0,950	9,0
0,852	1,04		0,865	0,765	122	0,848	1,05		0,840	0,925	6,75
0,770	1,00		0,790	0,740	108	0,755	0,99		0,750	0,715	5,25
0,685	0,84		0,706	0,682	82	0,672	0,875		0,665	0,590	3,85
0,580	0,83		0,617	0,414	38,7	0,575	0,834		0,565	0,387	3,08
0,490	0,79		0,518	0,280	15,8	0,472	0,708		0,465	0,285	2,78
0,378	0,43		0,409	0,270	14,4	0,366	0,530		0,358	0,068	0,48
0,266	0,47		0,288	0,100	3,7	0,252	0,527		0,245	0,024	0,22
0,138	0,45		0,152	0,050	1,3	0,124	0,348		0,124	0,017	0,114

Tableau 37 : Rapports de pervaporation θ dans le cas des systèmes
Chloroforme/hydrocarbure ou ether éthylique/PVP-PDAA.

	CHCl ₃ - pentane (36,8% vol. de CHCl ₃)	CHCl ₃ - hexane (38% vol. de CHCl ₃)	CHCl ₃ - cyclohexane (42,5% vol. de CHCl ₃)	CHCl ₃ - éther éthylque (43,5% en vol.deCHCl ₃)
θ_A	0,79	0,29	0,74	0,29
S	77	53	85	80
s_A	56	43	70	52,6
$x_A s_A$	106	106	106	106
γ_A	0,53	0,40	0,66	0,50
$\frac{\theta_A}{\gamma_A}$	1,49	0,725	1,12	0,58

Tableau 38 : Comparaison entre les rapports de
pervaporation θ et les rapports de gonflement γ .
Cas des systèmes Chloroforme/hydrocarbure
ou éther éthylique/PVP-PDAA.

Mélange	Concentration volumique en CHCl_3 %	S g/100g.	q_{CHCl_3} l/h.m ²	Q l/h.m ²
CHCl_3 - hexane	20	15	0,16	0,25
" -éther éthylique	20	15	0,034	0,132
" -cyclohexane	20	34	0,77	1,57
" -hexane	30	47	0,65	0,95
" -éther	40	69	0,77	1,55
" -cyclohexane	40	73	1,95	2,70
" -pentane	40	82	2,25	3,11
" -hexane	60	108	2,83	3,70
" -cyclohexane	60	132	3,42	4,20
" -hexane	80	160	3,90	4,50
" -pentane	70	177	4,50	5,35
" -éther	80	180	4,56	5,12
" -hexane	90	180	4,53	4,95
" -pentane	80	200	5,15	6,10
Chloroforme pur	100	212	5,85	5,85

Tableau 39 : Diffusion idéale de chloroforme(fig.29)

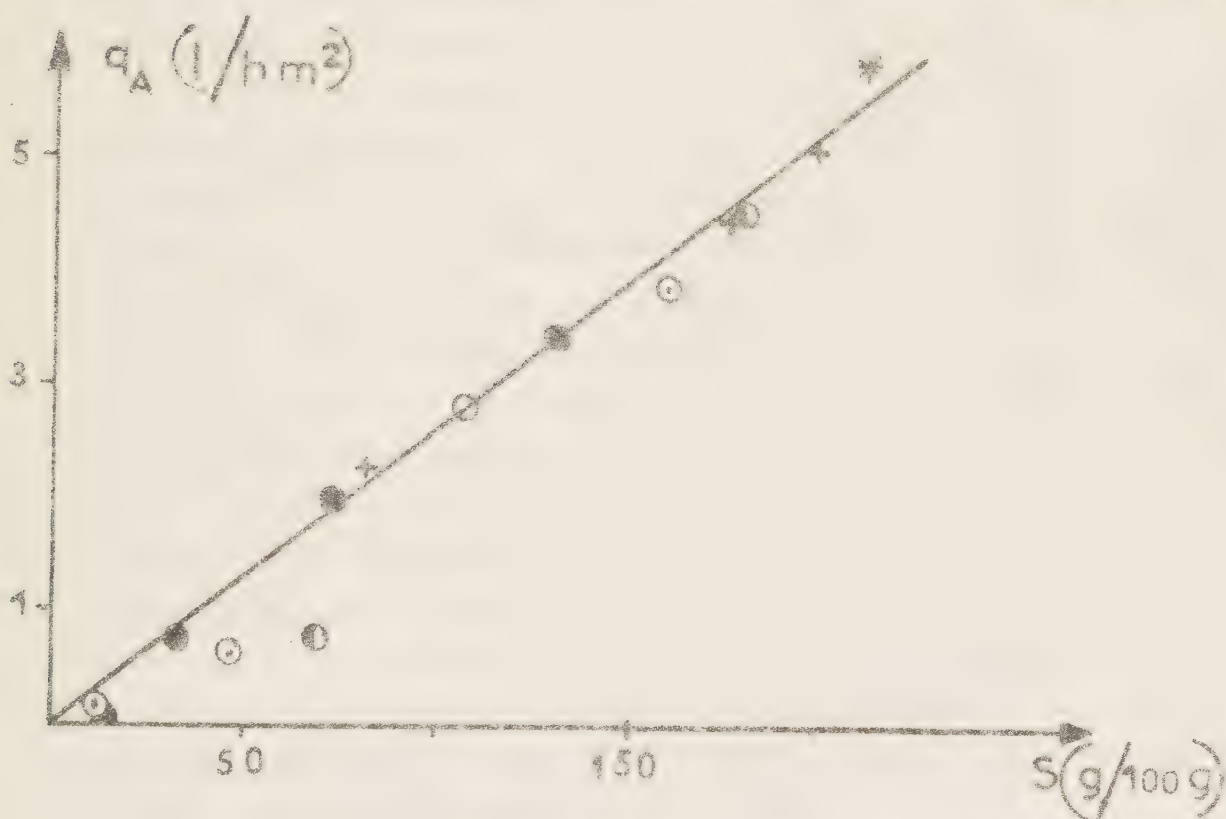
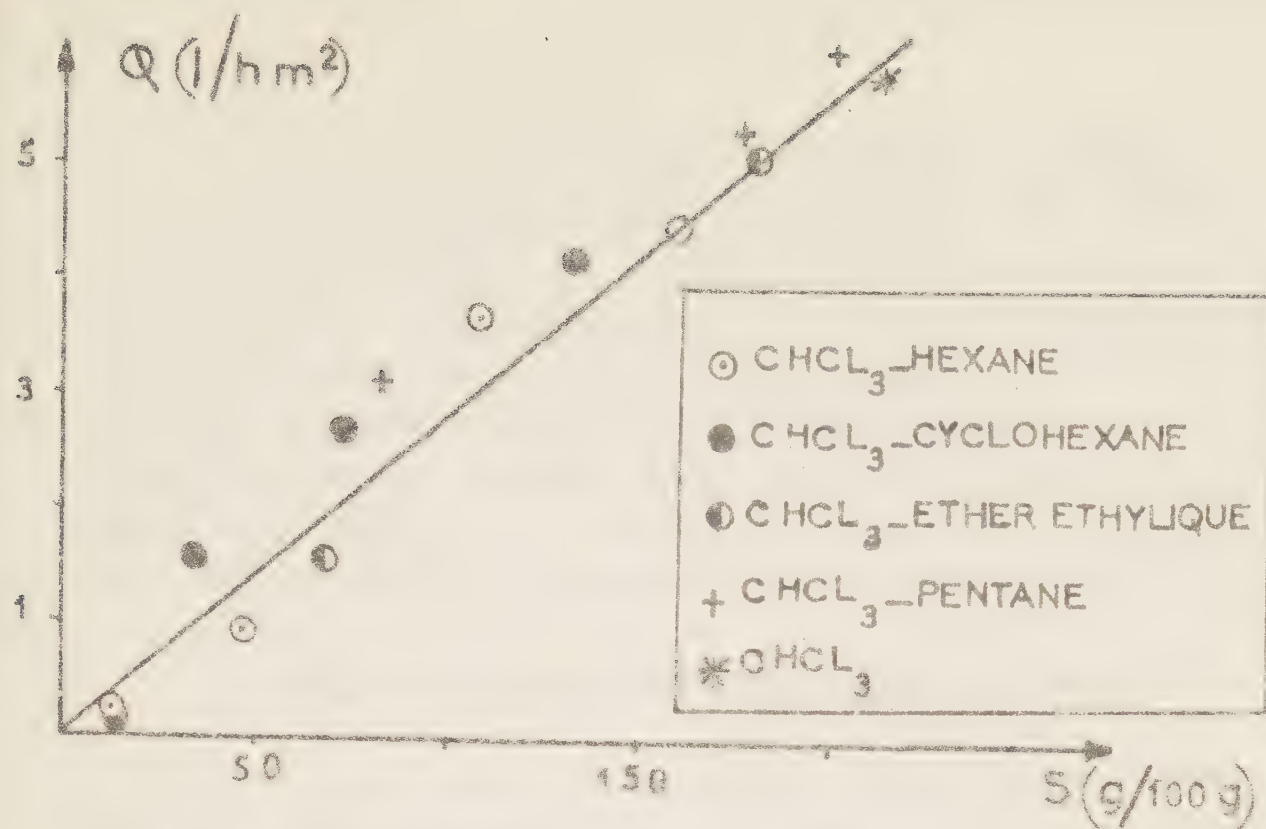


FIG 29

Diffusion idéale du chloroforme à travers
une membrane PVP_PDAA

L'ensemble des résultats relatifs au système chloroforme/ether éthylique/PVP-PDAA sont reportés sur la figure et les tableaux précédents. Contrairement aux autres cas, les valeurs de θ_B sont inférieures à 1 pour les faibles concentrations en chloroforme. Ceci semble être caractéristique des interactions par liaison hydrogène qui s'établissent entre le solvant chloré et l'ether. Celles-ci ont pour effet de restreindre le degré de liberté des deux espèces, et par conséquent de diminuer les vitesses de pervaporation q_A et q_B de chacune d'elles.

2.3. - Cas des systèmes eau/solvant aprotique.

Les résultats relatifs aux systèmes eau/solvant aprotique sont consignés dans le tableau 40. Il s'agit essentiellement de mélanges eau-anide et eau-dioxanne.

Les anides, solvants de la PV_4P , gonflent la membrane et permettent à l'eau, non solvant de la PV_4P de mieux y pénétrer ($\gamma_A > 1$). On peut supposer que les molécules d'eau se fixent sur l'azote ^{basique} électrophile des groupements V_4P , empêchant ainsi la solvation de ces sites par l'anide. Celle-ci se trouve, du fait des fortes interactions eau-anide, entourée de molécules d'eau, et présente alors une section diffusionnelle trop grande pour pouvoir se déplacer aisément dans un tel réseau. On peut constater également que la diffusion de l'eau est gênée par la présence de l'anide, comme celle du chloroforme l'était par la présence de l'ether éthylique.

Le mélange eau-dioxanne a la particularité d'être solvant de l'homopolymère PV_4P , alors que chacun des constituants purs est un non-solvant. Ceci permet de comprendre les fortes valeurs observées de γ_A et γ_B .

Le dioxanne qui, contrairement aux anides, a une vitesse de pervaporation très faible lorsqu'il est pur, diffuse plus facilement quand le réseau polymère est plastifié par l'eau ($\theta_B \gg 1$). Ce résultat, comparé aux précédents, semble cependant indiquer que les interactions eau-anide sont plus fortes que celles liant l'eau au dioxanne. Cette dernière propriété

Mélange		fract. molaire en A	Membrane PTFE - PV ₄ P e = 50μ						Membrane PTFE - PVP e = 50 μ					
A	B		% Greff.	θ _A	θ _B	θ	χ _A	χ _B	% Greff.	θ _A	θ _B	θ	χ _A	χ _B
eau	dioxanne	0,5	200	2,22	50	3,2	7	7	38	0,75	2,7	1,1	0,3	2,4
eau	THF	0,82	200	3,77	1,95	4,5								
		0,50							38	1,64	0,94	3,6		
		0,66							65	0,95				
eau	DMF	0,81	150 (17μ)	1,2	0,125	1,0	3	3,5	65	0,76				
		0,81	200	2,1	0,3	1,7								
		0,72	200	1,4	0,4									
eau	DMA	0,50	200	0,32	0,03	0,16	4	1	65	0,3				
		0,92	200	0,91	0,00	0,91								
eau	formamide	0,74	200	1,70					65	0,45				
eau	acétone	0,84	200	4,5										
eau	DMSO	0,84	200	0,860										
eau	sulfolane	0,87	200	3,90										

Tableau 40 : Rapports de pervaporation θ et rapports de gonflement γ pour différents systèmes mélange/membrane

a été effectivement vérifiée (69, 70) en solution diluée dans un solvant inerte.

Lorsque la membrane est à base de PVP, l'eau et le dioxanne étant des solvants de cet homopolymère, il est logique que les valeurs déterminées pour γ_A et γ_B soient faibles. Le fait que γ_A soit inférieure à 1 est dû au faible pouvoir gonflant du dioxanne, qui ne favorise donc pas la pénétration des molécules d'eau dans la membrane. La comparaison de θ_A à γ_A est compatible avec l'hypothèse précédente relative à la force des interactions eau-dioxanne.

2.4. - Remarques concernant un autre mode de représentation des résultats.

Nous avons représenté sur les figures 30 et 31 la variation de la composition du pervaporat en fonction de celle de la charge liquide. A l'exception du cas du mélange chloroforme-éther éthylique, on observe la présence d'un palier de composition du pervaporat. Cette propriété a déjà été constatée par d'autres auteurs (partie 1. § 2.2). Nous pensons que ceci correspond à l'existence d'un azéotrope lorsque le palier est important (eau-dioxanne, chloroforme-hexane). D'autres résultats obtenus avec des mélanges eau-éthanol et eau-isopropanol (68) confirment cette hypothèse. Pour le système chloroforme-cyclohexane, qui ne présente pas d'azéotrope, le palier a effectivement disparu, et ceci est à rapprocher des résultats relatifs au système benzène/n-hexane/polyéthylène (22). Cependant, bien qu'on ne connaisse pas d'azéotrope chloroforme-pentane, on constate que la composition du pervaporat reste constante sur un grand domaine de composition du liquide.

FRACTIONS MOLAIRES DE CHCL₃ DANS LE LIQUIDE

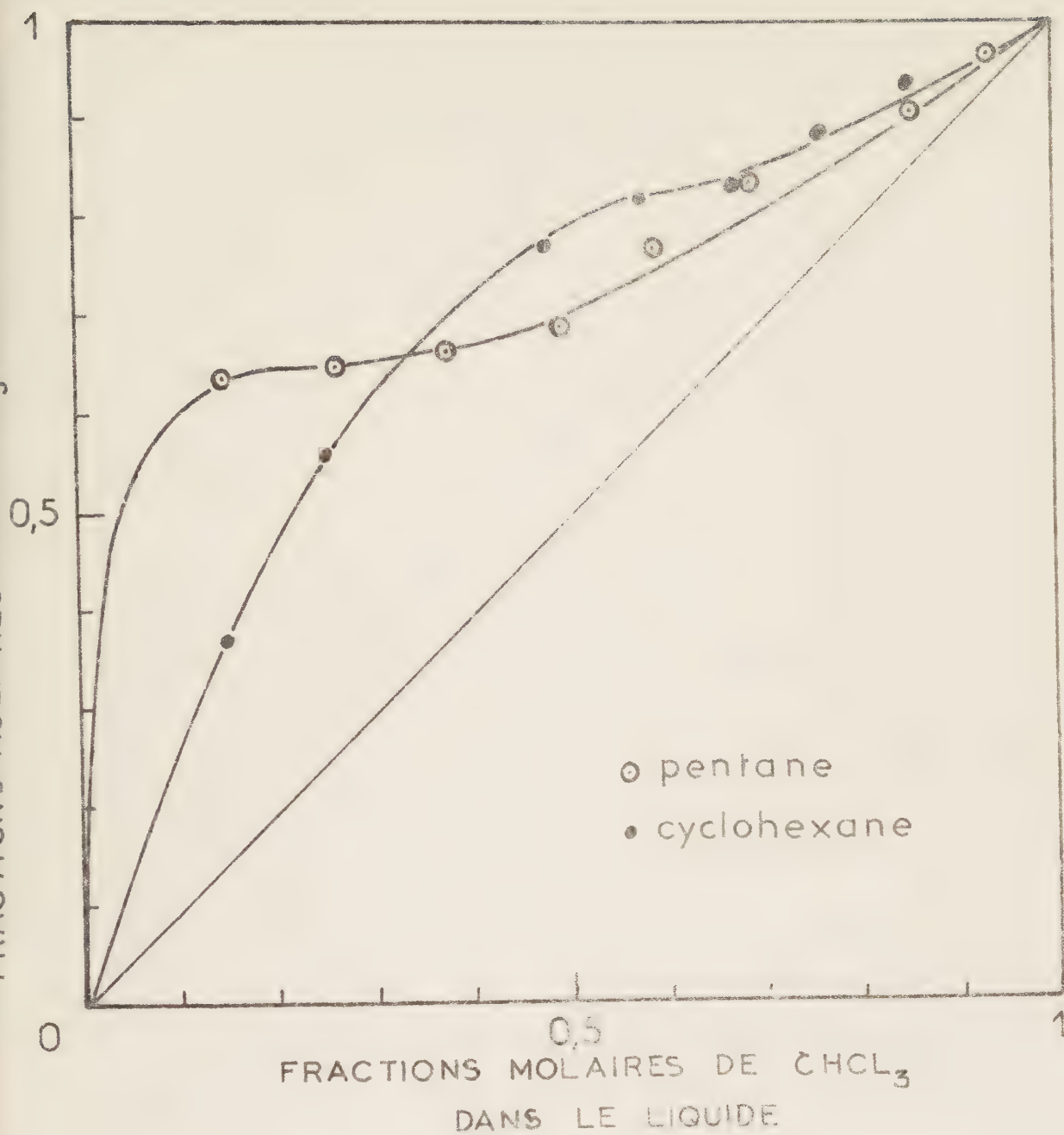


Fig. 30a -Influence de la composition du liquide sur la composition du pervaporat

Systèmes: Chloroforme/pentane/PVP.PDAA
Chloroforme/cyclohexane/PVP.PDAA

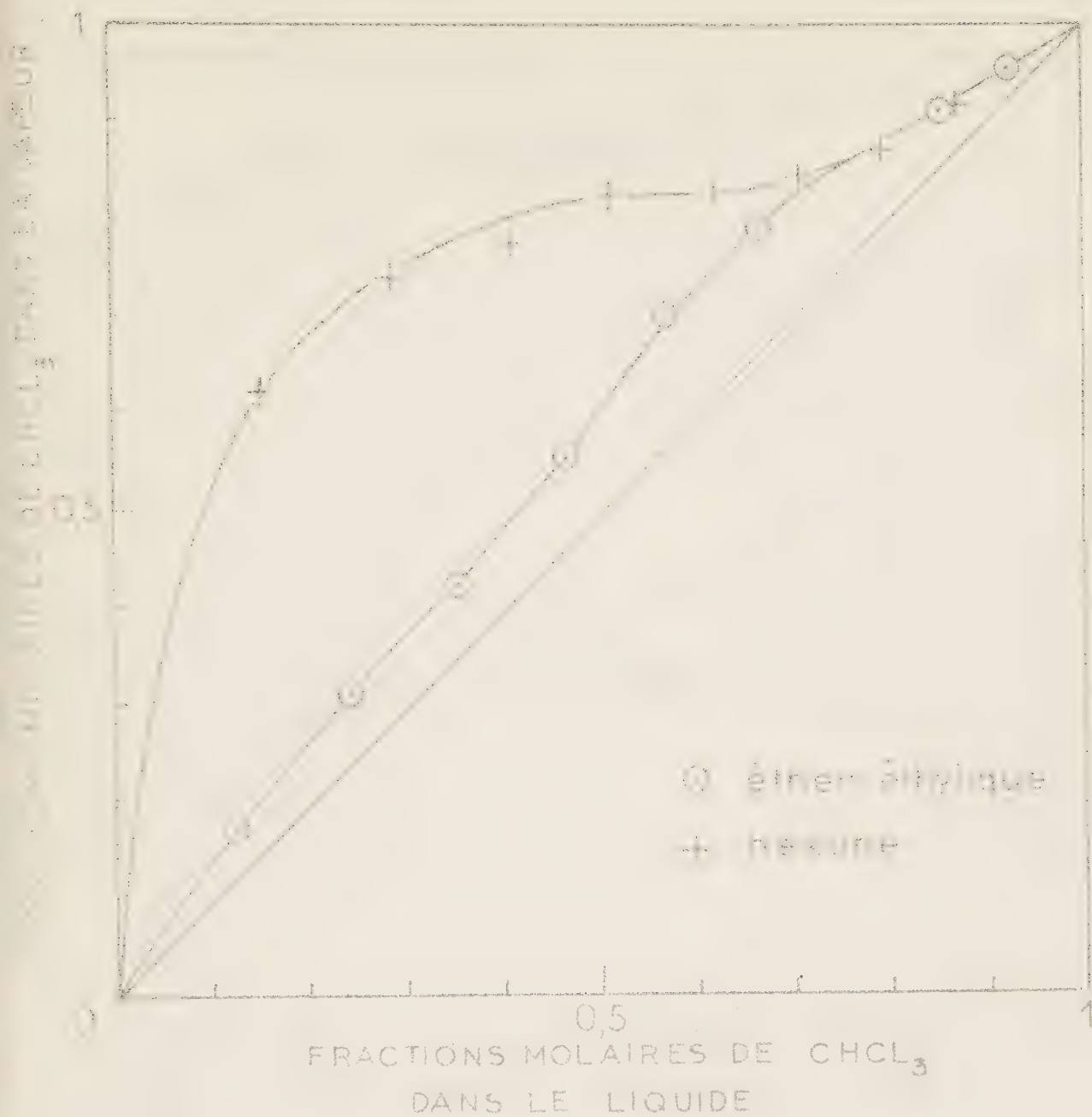


Fig. 30b

-Influence de la composition du liquide
sur la composition du pervaporat.

Systèmes: Chloroforme/hexane/PVP.PDAA

Chloroforme/éther éthylique/PVP.PDAA

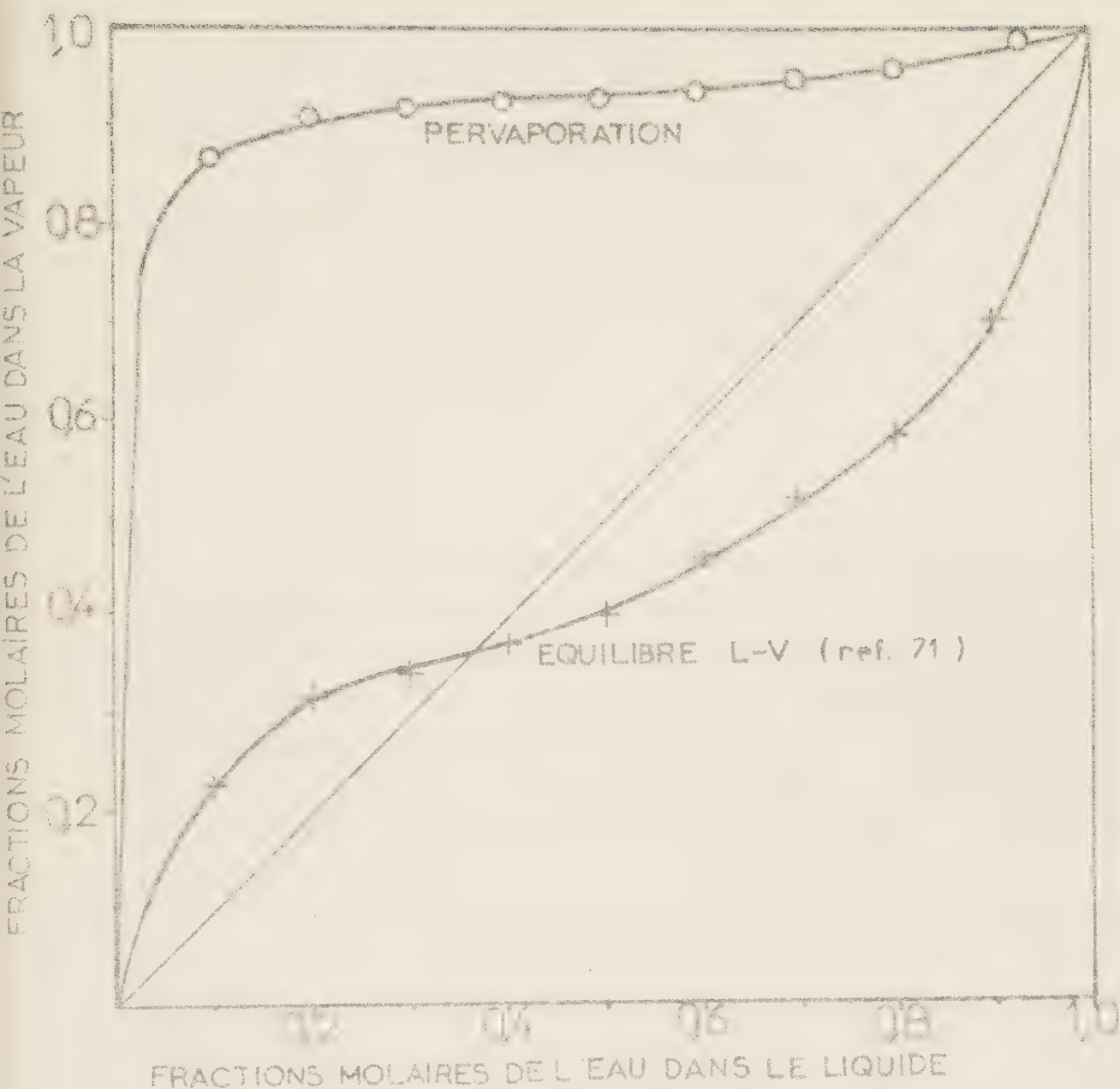


Fig. 31

EQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR ET
PERVAPORATION A 25°C

MELANGE EAU-DIOXANE

MEMBRANE PTFE-PVP $e=50\mu$ $G=55\%$

C O N C L U S I O N

Les recherches dont les résultats viennent d'être rapportés avaient pour objet d'apprécier dans quelle mesure la pervaporation d'un mélange liquide à travers une membrane peut être considérée comme un procédé de fractionnement efficace. Il s'agissait, en particulier, de préciser si l'on peut recourir utilement à cette méthode pour enrichir un azéotrope, ou pour éliminer une impureté peu volatile présente en faible quantité dans un solvant.

Il est apparu que les membranes commerciales utilisées dans ces premières tentatives, ne présentaient pas toutes les qualités requises pour permettre un transfert suffisamment rapide et sélectif du constituant à éliminer. D'autres types d'écrans, de ce point de vue mieux adaptés, ne possédaient pas une résistance suffisante pour envisager leur utilisation dans des unités industrielles.

Notre premier objectif a donc été de réunir dans une même membrane les conditions nécessaires à son emploi en pervaporation.

Ceci a été réalisé en fixant sur un support connu pour ses propriétés exceptionnelles de résistance mécanique et chimique, des monomères présentant une haute capacité d'interactions avec des composés électrophiles. C'est ainsi que

nous avons été amené à utiliser des membranes obtenues par greffage de N-vinylpyrrolidone ou de vinyl-4-pyridine dans la masse de films minces de polytétrafluoroéthylène.

Nous avons alors pu vérifier que ces membranes permettaient le transfert sélectif du composé le plus électrophile présent dans un mélange solvant acide-solvant basique ou dans un mélange solvant acide-solvant neutre. Elles présentaient en outre l'avantage de conserver, après une longue durée d'utilisation, leurs bonnes propriétés initiales.

En poursuivant le fractionnement jusqu'à l'élimination totale du constituant qui migre le plus rapidement, il a été possible de recueillir une fraction non pervaporée contenant l'autre constituant à l'état pur. Le rendement élevé et la rapidité des essais réalisés nous a alors conduit à sélectionner deux mélanges pour lesquels les procédés actuels de séparation ne donnent pas entière satisfaction. Pour ces exemples, le bilan énergétique du fractionnement par pervaporation a été comparé à celui de la méthode de distillation utilisée industriellement.

Dans le premier cas -mélange eau/éthanol- cette comparaison est favorable au procédé par membrane, à condition de prévoir une unité composée de deux étages de pervaporation. Pour le second mélange -méthanol/acétate de méthyle- un seul étage suffit pour réduire de moitié la dépense d'énergie nécessaire à la séparation. D'autre part, le débit du transfert est suffisant pour assurer un bon rendement horaire.

Un autre intérêt de ce type de membranes réside dans le fait qu'elles permettraient de séparer des acides minéraux de l'eau, même à partir de solutions très concentrées.

L'étude systématique des paramètres qui influencent les résultats de pervaporation nous a permis, d'une part de préciser les conditions opératoires, et d'autre part l'épaisseur

et le taux de greffage de la membrane, pour obtenir un rendement de fractionnement optimal. Des observations expérimentales indiquent, en particulier, que l'utilisation des membranes asymétriques constituées d'une fine couche dense déposée sur un support poreux permet une séparation aussi efficace avec une vitesse accrue dans des proportions importantes.

Nous avons montré également que la texture du film initial de polytétrafluoroéthylène devait être choisie judicieusement. D'autre part, il est possible, sans modification sensible de la sélectivité, d'augmenter la vitesse de pervaporation en élevant la température du mélange liquide; par contre, l'application d'une surpression est sans effet sur la vitesse. Enfin, de bons résultats ne sont obtenus qu'en maintenant en aval de la membrane une pression nettement inférieure à la tension de vapeur du pervaporat.

Un examen plus approfondi des résultats nous a conduit à proposer une interprétation des phénomènes observés fondée sur un mécanisme régi par les lois de diffusion de Fick. Nous avons montré, contrairement à l'idée généralement admise, que la sélection des espèces migrantes se réalisait tout au long des chemins diffusionnels suivis par les molécules à travers l'épaisseur de la membrane, et que les constituants pouvant se lier par liaison hydrogène avec les sites nucléophiles répartis au sein du réseau polymère étaient, dans tous les cas étudiés, transférés préférentiellement.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) R.C. BINNING
U.S.P. 2, 953, 502
- (2) R. FRIES & J. NEEL
J. Chin. Phys., 494, 1965
P. APTEL, R. FRIES & J. NEEL
Membranes à perméabilité sélective.- Ed. du
C.N.R.S.- Paris, pp. 119-129, 1969
- (3) P. APTEL
Thèse 3e cycle Nancy, 1968
- (4) M. CURTAT
Thèse Docteur-Ingénieur Nancy, 1969
- (5) R.E. KESTING
Synthetic polymeric membranes, Mc Graw Hill
Book Company, 1971
- (6) C.A. KUMINS & T.K. KWEI
Diffusion in polymers Ed. by J. CRANK & G.S.
PARK, Ac. Press, London, 1968
- (7) A. KATCHALSKY
Pure Appl. Chem. G.B., 16, 229, 1968
- (8) H. YASUDA, C.E. LAMAZE & A. PETERLIN
J. Polym. Sci., part. A 2, 9, 1117, 1971
- (9) Y. SCHWOB
Thèse Toulouse, 1950
C.R. Acad. Sci., 256, 3459, 1963
- (10) C.E. ROGERS, J.A. MAYER, V. STANNETT & M. SZWARO
Tappi, 39, 737, 1956
- (11) E.R. THORNTON, V. STANNETT & M. SZWARO
J. Polym. Sci., 28, 465, 1958
- (12) R.C. BINNING & F.E. JAMES
Pet. Ref., 37, 214, 1958
- (13) R.N. RICKLES
"Membranes" publ. Noyes Develop. Corp., 183, 1967
- (14) J. MARECHAL & L. BOURGEOIS
Ind. Chin. Belge, 26, 895, 1961
- (15) J. KUBICA, M. KUCHARSKI & J. STELMASZEK
Int. Chem. Engng., 9, 523, 1964
- (16) R.Y. HUANG & M. FELS
Chem. Eng. Prog. Symp. Series, vol. 65, n° 91,
52, 1969

- (17) V.N. SCHRODT, R.F. SWEENEY & A. ROSE
Preprints of Am. Chem. Soc. (Div. of Petroleum
Chem.), 6(2), A 29, 1961
- (18) J.W. CARTER & B. JAGANNADHASWAMY
Brit. Chem. Engng., 9, 523, 1964
- (19) R.Y. HUANG & N.J. JARVIS
J. Appl. Polym. Sci., 14, 2341, 1970
- (20) V.V. KUSNETZOV & V.A. MALJOUSOV
Khim. Prom., 8, 622, 1963
- (21) V.M. MANEDOVA & Z.N. BAGEOVA
Neftepererabi Neftekhim SSSR, 10, 36, 1969
- (22) R.Y. HUANG & V.J.C. LIN
J. Appl. Polym. Sci., 12, 2615, 1968
- (23) R.J. LEE
U.S.P. 2, 981, 680
- (24) A.S. MICHAELS, R.F. BADDOUR, H.J. BIXLER, C.Y. CHOO
Ind. Eng. Chem. Proc. Desig. & Develop., 1,
14, 1962
- (25) W. FEATHERSTONE & T. COX
Brit. Chem. Eng. & Proc. Technology, 16,
817, 1971
- (26) M. KUCHARSKI & J. STELMASZEK
Int. Chem. Eng., 7, 618, 1967
- (27) R.F. SWEENEY & A. ROSE
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. & Develop., 4,
248, 1965
- (28) H. RENON & P. TEYSSIE
Rev. Inst. Franç. Pétrole, 18, 996, 1963
- (29) G. LARTIGUEAU
Chimie Moderne, 79, 133, 1967
- (30) P. D. NIELS & F. FORBES
Rep. Progr. Appl. Chem., 52, 618, 1967
- (31) R.B. LONG
Ind. Eng. Chem. Fundam., 4(4), 445, 1965
- (32) R.C. BINNING, R.J. LEE, J.F. JENNINGS & E.C. MARTIN
Ind. Eng. Chem., 53, 47, 1961
- (33) T.A. BENT & J. PINSKY
WADG Technical Report, pp. 53-133, 1955
- (34) M. FELS & R.Y.M. HUANG
J. Macromol. Sci. Phys., 35(1), 89, 1971
- (35) A.B. KREWINGHAUS
Ph.D. Thesis, Mass. Inst. Techno. Cambridge
Mass. 1966

- (36) H. FUJITA
Adv. Polym. Sci., 3, 1, 1961
- (37) F. BARBAS
"Le polytétrafluoroéthylène" .- Gallop PARIS
1962
- (38) A. CHAPIRO
J. Polym. Sci., 34, 481, 1959
- (39) A. CHAPIRO
Plastiques modernes et élastomères, 154,
juin 1971
- A. CHAPIRO, G. BEX, A.M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR
& T O'NEILL
Adv. in Chem. Series, 91, 561, 1969
- (40) C. SELLA, A. CHAPIRO & A. MATSUMOTO
J. Polym. Sci., 57, 529, 1962
- (41) A. CHAPIRO & P. SEIDLER
Europ. Polym. J., 1, 189, 1965
- (42) G. MOREL
Thèse 3e cycle Nancy, 1972
- (43) P. APTEL, J. CUNY, J. JOZEFONVICZ, G. MOREL &
J. NEEL
Brevet français n° 71 35 560
- (44) J.H. VAN SANTEN
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 62, 222, 1943
- (45) R.C. LORD, B. NOLIN & H.D. STIDHAM
J. Am. Chem. Soc., 77, 1365, 1965
- (46) N. CHALLARD
Résultats non publiés
- (47) A. LEBOVITS
Ocean. Engng., 1, 91, 1968
- (48) D.W. Mc CALL & W.P. SLICHTER
J. Am. Chem. Soc., 80, 1861, 1958
- (49) P. BRIAN
Ind. Eng. Chem. Fundam., 4, 439, 1965
- (50) A. VAN HAUTE & Y. HENDERYCKS
Désalination, 3, 169, 1967
- (51) S. MUNARI
Résultats communiqués par Mr A. CHAPIRO
- (52) R.Y.M. HUANG & P.J.F. KANITZ
J. Appl. Polym. Sci., 13, 669, 1969
- R.Y.M. HUANG & P.J.F. KANITZ
J. Appl. Polym. Sci., 14, 2739, 1970

- (53) A.W. MYERS, C.E. ROGERS, V. STANNET & Coll.
J. Appl. Polym. Sci., 4, 159, 1960
- (54) C.E. ROGERS
J. Polym. Sci., 10, 93, 1965
- (55) S. STERNBERG & C.E. ROGERS
J. Appl. Polym. Sci., 12, 1017, 1968
- (56) M. FELS & R.Y.M. HUANG
J. Appl. Polym. Sci., 14, 597, 1970
- (57) S. MUNARI, C. ROSSI & F. VIGO
Quad. Ric. Sci. Ital., 49, 99, 1968
- (58) V. STANNET & M. YASUDA
J. Polym. Sci., part. B, 1, 289, 1963
- (59) LANDOLT-BORNSTEIN
8. Auflage Band II teil 5 N.Y. 1969
- (60) Handbock of Chem. & Phys.
The Chem. Rubber Co 50e édition
- (61) P. COMBELAS
Thèse 3e cycle Bordeaux 1966
- (62) H.S. FRANK & WEN YANGWEN
Discuss. Far. Soc., 24, 133, 1957
- (63) G. NEMETY & H. SCHERAGA
J. Chem. Phys., 36, 3382, 1962
- (64) S.D. CHRISTIAN, A.A. TAHA & B.W. GASH
Quart Rev., 64, 20, 1970
- (65) I.M. KLOTZ
Feder.Proc.24(2),part III,suppl.n°15,p.24,1965
- (66) G. MILLER
J. Chem. Eng. Data, 9, 418, 1964
- (67) F. FRANKS & D.J. IVES
Quat. Rev., 20, 1, 1966
- (68) P. APTEL, J. CUNY, J. JOZEFONVICZ, G. MOREL &
J. NEEL
en préparation
- (69) F. TAKAHASHI & N.C. LI
J. Am. Chem. Soc., 88, 1117, 1966
- (70) S.C. MOHR, W.D. WILK & G.M. BARROW
J. Am. Chem. Soc., 87, 3048, 1965
- (71) F. HOVORKA, R.A. SCHAEFFER & D. DREISBACH
J. Am. Chem. Soc., 58, 2264, 1936
-

NANCY, 1^e

VU et APPROUVE

et PERMIS D'IMPRIMER

Le Président de l'Université
de NANCY I

J.R.HELLUY

Le Président de
l'U.E.R. - P.C.B. ,

F.STEPHAN



